

Remarks

The specification has been amended in accordance with the Examiners suggestion.

Restriction/Election

Newly submitted claims 20-26 have been identified as withdrawn. Applicants traverse this action. The inventions of the present two groups should be prosecuted in the same application. The two groups have not acquired a separate status in the art and would be classified in the same area of classification. Additional searching would not be required and thus, no undue burden would be imposed on the Patent and Trademark Office to examine the full scope of both groups of claims. Withdrawal of the restriction is respectfully requested.

The Rejections Under 35 U.S.C. §112

Without commenting on Applicants previous comments, at page 2 of the Office Action, the Examiner again alleges that " ...there does not appear to be support for a composition comprising either 10% or 15% HF *in combination with* a solvent mixture." Applicants respectfully traverse this rejection.

Judicial decisions make clear that the disclosed range of 5-20% HF (see, e.g., claim 17) supports 10-20% and 15-20% HF.

In *In re Voss*, 557 F.2d 812, 194 USPQ 267 (CCPA 1977), the Court stated at 194 USPQ 272, n14:

Even if we were to assume that the term "glass-ceramic material" encompassed materials with a crystal content as low as 20% by weight, description of the range 20-100% (100% being the theoretical upper limit of crystallinity) would necessarily describe the range 50%-100% crystal content now claimed unless the broad range pertained to a different invention from that involving the narrower range. *In re Wertheim*.

See also *In re Wertheim*, 541 F.2d 247, 191 USPQ 90 (CCPA 1976).

In *In re Blaser*, 556 F.2d 247, 191 USPQ 90 (CCPA 1977), the Court stated at 194 USPQ 125:

Appellants rely on the rationale of *In re Wertheim*, supra, as "clearly

applicable here.” Appellants urge that if a disclosure of 25-60% solids content taught those skilled in the art that 35-60% was part of the invention in Wertheim, although the latter range was not expressly mentioned therein, then appellants’ disclosure of 60° C to 200° C in SN 159,159 would likewise teach 80° C to 200° C as part of appellants’ invention. We agree with appellants that Wertheim is controlling on this point.

Thus, it is respectfully requested that the rejection be withdrawn.

The Rejections Under §103

Deckert et al. teaches a *single* solvent etching solution for the etching of both silicon nitride layers and silicon oxide. The only disclosure regarding the amounts of the components of Deckert's etching solution is taught in the Examples of Deckert, which disclose mixtures of aqueous HF (49% by weight HF) and glycerol (Examples 1-4) or mixtures of aqueous HF (49% by weight HF) and ethylene glycol (Example 5). Given the specific gravities of glycerol (1.261 g/ml), ethylene glycol (1.113 g/ml) and 49 %HF (1.152 g/ml) the formulations of the Examples in Deckert are as follows:

Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5
1.5 % HF	1.5 % HF	1.5 % HF	4.5 % HF	3.4% HF
1.6 % H ₂ O	1.6 % H ₂ O	1.6 % H ₂ O	4.7 % H ₂ O	3.9 % H ₂ O
96.9 % glycerol	96.9 % glycerol	96.9 % glycerol	90.7% glycerol	93 % ethylene glycol

At page 7 of the Office Action, the Examiner alleges that a person skilled in the art would be led to the use of a higher concentration of HF by the passage at Col.3, line 22-25 of Dekert. However, this passage, as usual, must be understood in the context of the entire reference. Attention is directed especially to Tables 1 and 2 (col. 4). In Table 1, it is shown that for the example1 solutions of Deckert et al., the etching rates for silicon nitride are higher than those for silicon oxide. In Table 2, a comparison is made using 1 molar aqueous hydrogen fluoride solutions, where just the opposite is observed. That is, for the latter more concentrated HF solution, the etching rate of silicon nitride is lower than that of silicon oxide by a large degree. In other words, as the concentration of HF is increased in the etching solution, relative etching rates for silicon nitride versus silicon oxide become inverted.

Clearly, one cannot take the statement quoted by the Examiner from Column 3, lines 22-25 as a general guideline to keep increasing the concentration of HF to obtain a higher etching rate for both silicon oxide and silicon nitride. Tables 1 and 2 show this absolutely not to be the case.

Thus, how would a skilled worker interpret the column 3, line 22-25 passage? In general, this could only sensibly be interpreted by a skilled worker that, for the particular concentrations taught by Deckert et al., the etch rate in general increases as the HF concentration increases. Thus, referring to these tested concentrations which, of course, are those of the examples (within the range of 1.5% through 4.5% HF), the passage of column 3 is relevant. However, above the latter highest value (4.5%), the showing of Tables 1 and 2 become relevant whereby a skilled worker would not apply the column 3 passage to any higher HF concentrations.

The foregoing analysis also addresses point (1) on page 7 of the Office Action, in addition to point (2) of course. That is for the foregoing reasons, it is unambiguous that Deckert et al. is teaching that the concentration of the etching solution is critical only under the circumstances portrayed by the reference as a whole as discussed above. For these reasons, it is respectfully submitted that the Examiner's analysis is being made with impermissible hindsight. Thus, the rejection is not maintainable.

At page 5 of the Office Action the Examiner states that " it is prima facie obvious to combine two compositions each of which is taught by the prior art to be useful for the same purpose, in order to form a third composition which is to be used for the very same purpose".

However, the etching mixture of Deckert is not used for the very same purpose. At Col. 2, lines 21-24 and at Table 2 (page 2, lines 1-5), of the specification, it can be seen that applicants' etching solution is for etching of doped layers (e.g.,BSG, BPSG, PSG) and not thermal oxide as taught by Deckert. Additionally, see Page 1, line 19-page 2, line 6; page 2, lines 14-26; page 3 and lines 33-37. Applicants' mixtures are for differential etching. See, e.g., Table 2 of the instant application showing that the ratio of the etching rates of BSG and thermal oxide ("selectivity of etching") due to mixtures of 70% ethylene glycol/15% HF/15% H₂O and 78.6% ethylene glycol/15% HF/6.4% H₂O dramatically increases from 69 (3310/48) to 179 (2507/14), respectively. Deckert et al. gives no hint that varying the amount of HF/H₂O , independently, can be used to achieve such effects.

At page 6, last paragraph, of the Office Action the Examiner notes "Applicants' claims are directed to a composition, not a method of etching any particular type of oxide. The intended use of applicants composition is not relevant to the patentability of the composition." However, the intended use is highly relevant towards the motivation of a skilled worker to make changes to a composition. Thus, one skilled in the art would not look to Deckert for guidance in formulating an etching solution for the selective etching of such doped layers, since Deckert is related to non-selective etching. Deckert does not motivate any changes in its etching solutions directed to such a selective etching application, which would be counterproductive for Deckert.

The solution of this invention greatly preferentially etches doped layers overlying a thermal oxide layer. As page 3, lines 33-37 of the specification points out, the etching of the doped layer is a multiple higher than for thermal oxide. At page 4 of the specification it is pointed out that solvent mixtures exhibit a very selective etching behavior. Selective etching prevents excess damage to the underlying thermal oxide structure and is undoubtedly an advantageous property. Note also the discussions of Table 2 of this application above.

Since nothing in Deckert would suggest selectively etching a doped layer, nothing in Deckert can possibly suggest an etching solution having a solvent mixture as required in the claims in order to achieve such a result. Neither does Sakaguchi.

The compositions of Sakaguchi (US 5,767,020) preferably comprise from 1-95% hydrofluoric acid and from 1-95% hydrogen peroxide. There is no discussion of solvent mixtures. The reference teaches mixtures comprising an alcohol. At col. 11, lines 16-39, Sakaguchi teaches a mixture of 49% hydrofluoric acid and ethyl alcohol in a 10:1 ratio. These mixtures are far outside the concentration range of the mixtures according to the invention. There is no discussion of solvent mixtures. The range for the HF component taught in Sakaguchi is so broad as to add nothing to the teachings of Deckert et al..

Furthermore, at col. 11 lines 16-39 and col. 11, lines 64 to Col. 12 line 3 it states: "The addition of alcohol serves to remove bubbles of reaction product gases generated as a result of the etching without delay from the surface being etched, without necessitating agitation, thus ensuring a high efficiency and uniformity of the etching." This passage would lead one skilled in the art to regard the surface tension and viscosity of the alcohol to be important parameters. The following table presents these known parameters. (See the enclosed data sheets for example.)

Ethyl alcohol	Isopropyl alcohol	Glycerol	Ethylene glycol	Water
Surface tension 22.1 mN/m	Surface tension N/A	Surface tension 62.7 mN/m	Surface tension 48.0 mN/m	Surface tension 72.1 mN/m
Dynamic Viscosity 1.2 mPas	Dynamic Viscosity 2.2 mPas	Dynamic Viscosity 1412 mPas	Dynamic Viscosity 21 mPas	Dynamic Viscosity 0.952 mPas

As can be seen, water and the alcohols taught by Sakaguchi are significantly less viscous than glycerol and ethylene glycol. Clearly, one skilled in the art would not be motivated to replace the alcohols with mixtures of solvents containing glycerol and ethylene glycol based on Sakaguchi's teaching.

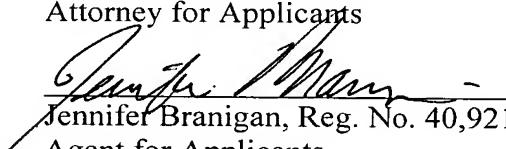
Taken together the references would in no way lead one skilled in the art to arrive at the compositions of the present invention.

It is submitted that the claims of the application are in condition for allowance. However, should the Examiner have any questions or comments, he is cordially invited to telephone the undersigned at the number below.

The Commissioner is hereby authorized to charge any fees associated with this Brief or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

Anthony J. Zelano, Reg. No. 27,969
Attorney for Applicants


Jennifer Branigan, Reg. No. 40,921
Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza 1
2200 Clarendon Boulevard, Suite 1400
Arlington, VA 22201
Direct Dial: 703-812-5305
Facsimile: 703-243-6410
Email: jbranigan@mwzb.com

Filed: January 3, 2007

Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Date of issue:
Supersedes edition of

29.09.2004
04.02.2003

1. Identification of the substance/preparation and of the company/undertaking

Identification of the product

Catalogue No.: 100473

Product name: Water for inorganic trace analysis Tracepur®

Use of the substance/preparation

Reagent for analysis

Company/undertaking identification

Company: Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone: +49 6151 72-0

Emergency telephone No.: Please contact the regional Merck representation in your country.

2. Composition/information on ingredients

CAS-No.: 7732-18-5

M: 18.02 g/mol

Formula Hill: H₂O

EC-No.: 231-791-2

3. Hazards identification

No hazardous product as specified in Directive 67/548/EEC.

4. First aid measures

No special precautionary measures necessary.

5. Fire-fighting measures

Suitable extinguishing media:
In adaption to materials stored in the immediate neighbourhood.

Special risks:
none

6. Accidental release measures

Procedures for cleaning / absorption:
Pour into drain.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100473
Product name: Water for inorganic trace analysis Tracepur®

7. Handling and storage

Handling:

No further requirements.

Storage:

Tightly closed. Storage temperature: no restrictions.

8. Exposure controls/personal protection

Personal protective equipment:

Protective clothing should be selected specifically for the working place, depending on concentration and quantity of the hazardous substances handled. The resistance of the protective clothing to chemicals should be ascertained with the respective supplier.

Respiratory protection: not required

Eye protection: not required

Hand protection: not required

Industrial hygiene:
not required

9. Physical and chemical properties

Form:	liquid	
Colour:	colourless	
Odour:	odourless	
pH value		not available
Viscosity dynamic	(20 °C)	0.952 mPa*s
Melting point		0 °C
Boiling point		100 °C
Ignition temperature		not applicable
Flash point		not applicable
Explosion limits	lower	not applicable
	upper	not applicable
Vapour pressure	(20 °C)	23 hPa
Density	(20 °C)	1.00 g/cm ³
Solubility in Water		not available

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100473
Product name: Water for inorganic trace analysis Tracepur®

10. Stability and reactivity

Conditions to be avoided

none

Substances to be avoided

The generally known reaction partners of water.

Hazardous decomposition products

none

Further information

none

11. Toxicological information

Acute toxicity

No toxic effects are to be expected when the product is handled appropriately.

12. Ecological information

not required

13. Disposal considerations

Product:

Chemicals must be disposed of in compliance with the respective national regulations. Under www.retrologistik.de you will find country- and substance-specific information as well as contact partners.

Packaging:

Merck product packaging must be disposed of in compliance with the country-specific regulations or must be passed to a packaging return system. Under www.retrologistik.de you will find special information on the respective national conditions as well as contact partners.

14. Transport information

Not subject to transport regulations.

15. Regulatory information

Labelling according to EC Directives

Symbol: ---
R-phrases: ---
S-phrases: ---

16. Other information

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100473
Product name: Water for inorganic trace analysis Tracepur®

Reason for alteration

General update.

Regional representation:

This information is given on the authorised Safety Data Sheet
for your country.

The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterizes the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of the properties of the product.

Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Date of issue:
Supersedes edition of

01.06.2006
10.01.2006

1. Identification of the substance/preparation and of the company/undertaking

Identification of the product

Catalogue No.: 100986
Product name: Ethanol absolute EMPROVE® Ph Eur,BP,USP

Use of the substance/preparation

Reagent for analysis
Pharmaceutical production and analysis

Company/undertaking identification

Company: Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone: +49 6151 72-0
Emergency telephone No.: Please contact the regional Merck representation in your country.

2. Composition/information on ingredients

Synonyms

Ethyl alcohol

CAS-No.:	64-17-5	EC-Index-No.:	603-002-00-5
M:	46.07 g/mol	EC-No.:	200-578-6
Formula Hill:	C ₂ H ₆ O		
Chemical formula:	C ₂ H ₅ OH		

3. Hazards identification

Highly flammable.

4. First aid measures

After inhalation: fresh air.
After skin contact: wash off with plenty of water. Remove contaminated clothing.
After eye contact: rinse out with plenty of water with the eyelid held wide open. Call in ophtalmologist if necessary.
After swallowing: immediately make victim drink plenty of water. Consult doctor in the event of any complaints.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100986
Product name: Ethanol absolute EMPROVE® Ph Eur,BP,USP

5. Fire-fighting measures

Suitable extinguishing media:
CO₂, foam, powder.

Special risks:
Combustible. Vapours heavier than air.
Forms explosive mixtures with air at ambient temperatures. Beware of backfiring.
Development of hazardous combustion gases or vapours possible in the event of fire.

Special protective equipment for fire fighting:
Do not stay in dangerous zone without self-contained breathing apparatus.

Other information:
Cool container with spray water from a safe distance. Prevent fire-fighting water from entering surface water or groundwater.

6. Accidental release measures

Person-related precautionary measures:
Avoid substance contact. Do not inhale vapours/aerosols. Ensure supply of fresh air in enclosed rooms.

Environmental-protection measures:
Do not allow to enter sewerage system; risk of explosion!

Procedures for cleaning / absorption:
Take up with liquid-absorbent material (e.g. Chemizorb®). Forward for disposal. Clean up affected area.

7. Handling and storage

Handling:

Notes for prevention of fire and explosion:
Keep away from sources of ignition. Take measures to prevent electrostatic charging.

Storage:

Tightly closed in a well-ventilated place, away from sources of ignition and heat. Storage temperature: no restrictions.

8. Exposure controls/personal protection

Personal protective equipment:

Protective clothing should be selected specifically for the working place, depending on concentration and quantity of the hazardous substances handled. The resistance of the protective clothing to chemicals should be ascertained with the respective supplier.

Respiratory protection: required when vapours/aerosols are generated. Filter A (acc. to DIN 3181) for vapours of organic compounds.

Eye protection: required

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100986
Product name: Ethanol absolute EMPROVE® Ph Eur,BP,USP

Hand protection:

In full contact:

Glove material: butyl rubber
Layer thickness: 0.7 mm
Breakthrough time: > 480 Min.

In splash contact:

Glove material: nitrile rubber
Layer thickness: 0.40 mm
Breakthrough time: > 120 Min.

The protective gloves to be used must comply with the specifications of EC directive 89/686/EEC and the resultant standard EN374, for example KCL 898 Butoject® (full contact), 730 Camatril® -Velours (splash contact). The breakthrough times stated above were determined by KCL in laboratory tests acc. to EN374 with samples of the recommended glove types.

This recommendation applies only to the product stated in the safety data sheet and supplied by us as well as to the purpose specified by us. When dissolving in or mixing with other substances and under conditions deviating from those stated in EN374 please contact the supplier of CE-approved gloves (e.g. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Other protective equipment:

Flame-proof protective clothing.
Antistatic protective clothing.

Industrial hygiene:

Change contaminated clothing. Application of skin- protective barrier cream recommended. Wash hands after working with substance.

9. Physical and chemical properties

Form:	liquid		
Colour:	colourless		
Odour:	alcohol-like		
pH value at 10 g/l H ₂ O	(20 °C)	7.0	
Viscosity dynamic	(20 °C)	1.2	mPa*s
Melting point		-114.5	°C
Boiling point		78.3	°C
Ignition temperature		425	°C (DIN 51794)
Flash point		12	°C c.c.
Explosion limits	lower	3.5	Vol%
	upper	15	Vol%
Vapour pressure	(20 °C)	59	hPa
Relative vapour density		1.6	
Density	(20 °C)	0.790-0.793g/cm ³	
Solubility in water	(20 °C)	soluble	
log Pow		-0.31	(experimental) (Lit.)

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100986
Product name: Ethanol absolute EMPROVE® Ph Eur,BP,USP

10. Stability and reactivity

Conditions to be avoided

Warming.

Substances to be avoided

Risk of explosion with: / Risk of ignition or formation of inflammable gases or vapors with: alkali metals, alkaline earth metals, alkali oxides, strong oxidizing agents, halogen-halogen compounds, CrO₃, chromyl chloride, ethylene oxide, fluorine, perchlorates, potassium permanganate / sulfuric acid, perchloric acid, permanganic acid, phosphorus oxides, nitric acid, nitrogen dioxide, uranium hexafluoride, hydrogen peroxide.

Hazardous decomposition products

no information available

Further information

unsuitable working materials: various plastics, rubber.

Explosible with air in a vaporous/gaseous state.

11. Toxicological information

Acute toxicity

LC₅₀ (inhalation, rat): 95.6 mg/l /4 h (RTECS).

LD₅₀ (oral, rat): 6200 mg/kg (IUCLID).

Specific symptoms in animal studies:

Eye irritation test (rabbit): No irritation (OECD 405).

Skin irritation test (rabbit): No irritation (OECD 404).

Subacute to chronic toxicity

Sensitization:

Sensitisation test (Magnusson and Kligman): negative. (IUCLID)

Bacterial mutagenicity: Salmonella typhimurium: negative. (in vitro) (National Toxicology Program)

Further toxicological information

After inhalation of vapours: slight mucosal irritations. Risk of absorption.

After skin contact: After long-term exposure to the chemical: dermatitis.

After eye contact: Slight irritations.

After swallowing of large amounts: nausea and vomiting.

Systemic effects: euphoria.

After absorption of large quantities: dizziness, inebriation, narcosis, respiratory paralysis.

Further data

The product should be handled with the care usual when dealing with chemicals.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100986
Product name: Ethanol absolute EMPROVE® Ph Eur,BP,USP

12. Ecological information

Abiotic degradation:
Rapid degradation. (air)

Biologic degradation:
Biodegradation: 94 % (OECD 301 E);
Readily biodegradable.

Behavior in environmental compartments:
Distribution: log Pow: -0.31 (experimental) (Lit.);
No bioaccumulation is to be expected (log Pow <1).

Ecotoxic effects:

Biological effects:

In high concentrations: Harmful effect on aquatic organisms. When used properly, no impairments in the function of waste- water-treatment plants are to be expected.

Fish toxicity: *L.idus* LC₅₀: 8140 mg/l /48 h (IUCLID);

Daphnia toxicity: *Daphnia magna* EC₅₀: 9268-14221 mg/l /48 h (IUCLID);

Maximum permissible toxic concentration:

Algal toxicity: *Sc.quadricauda* IC₅: 5000 mg/l /7 d (Lit.); Bacterial toxicity: *Ps.putida* EC₅: 6500 mg/l /16 h (IUCLID); Protozoa: *E.sulcatum* EC₅: 65 mg/l /72 h (Lit.).

Further ecologic data:

BOD₅: 0.93-1.67 g/g (Lit.); COD: 1.99 g/g (IUCLID); TOD: 2.10 g/g (Lit.); BOD 74 % from TOD /5 d (IUCLID); COD 90 % from TOD (Lit.);

No ecological problems are to be expected when the product is handled and used with due care and attention.

13. Disposal considerations

Product:

Chemicals must be disposed of in compliance with the respective national regulations. Under www.retrologistik.de you will find country- and substance-specific information as well as contact partners.

Packaging:

Merck product packaging must be disposed of in compliance with the country-specific regulations or must be passed to a packaging return system. Under www.retrologistik.de you will find special information on the respective national conditions as well as contact partners.

14. Transport information

Road & Rail ADR, RID

UN 1170 ETHANOL, 3, II

Inland waterway ADN, ADNR not tested

Sea IMDG-Code

UN 1170 ETHANOL, 3, II

Ems F-E S-D

Air CAO, PAX

UN 1170 ETHANOL, 3, II

The transport regulations are cited according to international regulations and in the form applicable in Germany. Possible national deviations in other countries are not considered.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100986
Product name: Ethanol absolute EMPROVE® Ph Eur,BP,USP

15. Regulatory information

Labelling according to EC Directives

Symbol:	F	Highly flammable
R-phrases:	11	Highly flammable.
S-phrases:	7-16	Keep container tightly closed. Keep away from sources of ignition - No smoking.
EC-No.:	200-578-6	EC label

16. Other information

Reason for alteration

Chapter 1: change in product name.

General update.

Regional representation:

This information is given on the authorised Safety Data Sheet for your country.

The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterizes the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of the properties of the product.

Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Date of issue:
Supersedes edition of

20.05.2006
19.02.2004

1. Identification of the substance/preparation and of the company/undertaking

Identification of the product

Catalogue No.: 100949
Product name: Ethylene glycol extra pure

Use of the substance/preparation

Chemical production

Company/undertaking identification

Company: Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone: +49 6151 72-0
Emergency telephone No.: Please contact the regional Merck representation in your country.

2. Composition/information on ingredients

Synonyms

1,2-Ethanediol, Glycol

CAS-No.:	107-21-1	EC-Index-No.:	603-027-00-1
M:	62.07 g/mol	EC-No.:	203-473-3
Formula Hill:	C ₂ H ₆ O ₂		
Chemical formula:	HOCH ₂ CH ₂ OH		

3. Hazards identification

Harmful if swallowed.

4. First aid measures

After inhalation: fresh air.
After skin contact: wash off with plenty of water. Remove contaminated clothing.
After eye contact: rinse out with plenty of water with the eyelid held wide open. Call in ophthalmologist if necessary.
After swallowing: immediately make victim drink plenty of water. Call in physician. Subsequently administer: activated charcoal (20 - 40 g in 10% slurry). Laxative: Sodium sulfate (1 tablespoon/1/4 l water). Keep airways free.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100949
Product name: Ethylene glycol extra pure

5. Fire-fighting measures

Suitable extinguishing media:
Water, CO₂, foam, powder.

Special risks:
Combustible. Vapours heavier than air.
Forms explosive mixtures with air on intense heating.
Development of hazardous combustion gases or vapours possible in the event of fire.

Special protective equipment for fire fighting:
Do not stay in dangerous zone without self-contained breathing apparatus. In order to avoid contact with skin, keep a safety distance and wear suitable protective clothing.

Other information:
Prevent fire-fighting water from entering surface water or groundwater.

6. Accidental release measures

Person-related precautionary measures:
Do not inhale vapours/aerosols. Avoid substance contact. Ensure supply of fresh air in enclosed rooms.

Environmental-protection measures:
Do not allow to enter sewerage system.

Procedures for cleaning / absorption:
Take up with liquid-absorbent material (e.g. Chemizorb®). Forward for disposal. Clean up affected area.

7. Handling and storage

Handling:

No further requirements.

Storage:

Tightly closed. Storage temperature: no restrictions.

8. Exposure controls/personal protection

Specific control parameter

EC	
Name	Ethylene glycol
Value	20 ml/m ³ 52 mg/m ³
Skin resorption	Risk of skin absorption

Personal protective equipment:

Protective clothing should be selected specifically for the working place, depending on concentration and quantity of the hazardous substances handled. The resistance of the protective clothing to chemicals should be ascertained with the respective supplier.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100949
Product name: Ethylene glycol extra pure

Respiratory protection: required when vapours/aerosols are generated. Filter A (acc. to DIN 3181) for vapours of organic compounds.

Eye protection: required

Hand protection:

In full contact:

Glove material: nitrile rubber
Layer thickness: 0.11 mm
Breakthrough time: > 480 Min.

In splash contact:

Glove material: nitrile rubber
Layer thickness: 0.11 mm
Breakthrough time: > 480 Min.

The protective gloves to be used must comply with the specifications of EC directive 89/686/EEC and the resultant standard EN374, for example KCL 741 Dermatril® L (full contact), 741 Dermatril® L (splash contact). The breakthrough times stated above were determined by KCL in laboratory tests acc. to EN374 with samples of the recommended glove types.

This recommendation applies only to the product stated in the safety data sheet and supplied by us as well as to the purpose specified by us. When dissolving in or mixing with other substances and under conditions deviating from those stated in EN374 please contact the supplier of CE-approved gloves (e.g. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Industrial hygiene:

Immediately change contaminated clothing. Apply skin- protective barrier cream. Wash hands and face after working with substance.

9. Physical and chemical properties

Form:	liquid			
Colour:	colourless			
Odour:	almost odourless			
pH value at 100 g/l H ₂ O	(20 °C)	6-7.5		
Viscosity dynamic	(20 °C)	21	mPa*s	
Melting point		-13	°C	
Boiling point	(1013 hPa)	197.6	°C	
Ignition temperature		410	°C	(DIN 51794)
Flash point		111	°C	c.c.
		116	°C	o.c.
		o.c.		
Explosion limits	lower	3.2	Vol%	
	upper	15.3	Vol%	
Vapour pressure	(20 °C)	0.053	hPa	
Relative vapour density		2.14		
Density	(20 °C)	1.11	g/cm ³	
Solubility in water	(20 °C)	1000	g/l	
Thermal decomposition		> 200-250	°C	

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100949
Product name: Ethylene glycol extra pure

log Pow -1.36 (experimental) (Lit.)

10. Stability and reactivity

Conditions to be avoided

Strong heating.

Substances to be avoided

Risk of explosion with: aluminium (generation of hydrogen), perchloric acid.

Risk of ignition or formation of inflammable gases or vapors with: chromyl chloride, strong oxidizing agents, chlorates, peroxides, potassium permanganate.

Exothermic reaction with: chlorosulfonic acid, Sodium hydroxide, fuming sulfuric acid, sulfuric acid.

Hazardous decomposition products

no information available

Further information

hygroscopic;

incompatible with various plastics.

Forms explosive mixtures with air on intense heating.

11. Toxicological information

Acute toxicity

LD₅₀ (oral, rat): >2000 mg/kg (IUCLID).
LDLo (oral, human): 786 mg/kg (RTECS).

Specific symptoms in animal studies:

Eye irritation test (rabbit): Slight irritations (IUCLID).

Skin irritation test (rabbit): Slight irritations (IUCLID).

Subacute to chronic toxicity

Sensitization:

Patch test (humans): negative. (IUCLID)

Bacterial mutagenicity: Ames test: negative. (in vitro) (IUCLID)

Mutagenicity (mammal cell test): negative. (in vitro) (IUCLID)

Mutagenicity (mammal cell test): chromosome aberration negative. (in vitro) (National Toxicology Program)

Further toxicological information

After skin contact: Slight irritations. Danger of skin absorption.

After eye contact: Slight irritations.

After swallowing: Nausea, vomiting, agitation, CNS disorders.

Systemic effects: After a latency period: tiredness, ataxia (impaired locomotor coordination), unconsciousness. Damage of: kidneys.

Further data

The product should be handled with the care usual when dealing with chemicals.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100949
Product name: Ethylene glycol extra pure

12. Ecological information

Biologic degradation:
Biodegradation: 83-96 % /14 d (OECD 301 C).
Readily biodegradable.

Behavior in environmental compartments:
Distribution: log Pow: -1.36 (experimental) (Lit.).
No bioaccumulation is to be expected (log Pow <1).

Ecotoxic effects:
Biological effects:
Fish toxicity: *Onchorhynchus mykiss* LC₅₀: >18500 mg/l /96 h (External MSDS).
Daphnia toxicity: *Daphnia magna* EC₅₀: 74000 mg/l /24 h (Lit.).
Bacterial toxicity: *Ps.putida* EC₅₀: >10000 mg/l /16 h (Lit.).
Maximum permissible toxic concentration:
Algal toxicity: *Sc.quadricauda* IC₅: >10000 mg/l /7 d (Lit.).
Protozoa: *E.sulcatum* EC₅: >10000 mg/l /72 h (Lit.).

Further ecologic data:
Degradability:
BOD₅: 0.78 g/g (IUCLID).
COD: 1.19 g/g (IUCLID).
TOD: 1.29 g/g (IUCLID).
BOD 60 % from TOD /5 d (IUCLID).

No ecological problems are to be expected when the product is handled and used with due care and attention.

13. Disposal considerations

Product:

Chemicals must be disposed of in compliance with the respective national regulations. Under www.retrologistik.de you will find country- and substance-specific information as well as contact partners.

Packaging:

Merck product packaging must be disposed of in compliance with the country-specific regulations or must be passed to a packaging return system. Under www.retrologistik.de you will find special information on the respective national conditions as well as contact partners.

14. Transport information

Not subject to transport regulations.

15. Regulatory information

Labelling according to EC Directives

Symbol:	Xn	Harmful
R-phrases:	22	Harmful if swallowed.
S-phrases:	---	
EC-No.:	203-473-3	EC label

16. Other information

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100949
Product name: Ethylene glycol extra pure

Reason for alteration

Chapter 9: change/addition in physical/chemical properties.
Chapter 11: toxicological information.

General update.

Regional representation:

This information is given on the authorised Safety Data Sheet
for your country.

The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterizes the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of the properties of the product.

Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Date of issue:
Supersedes edition of

13.04.2006
20.01.2005

1. Identification of the substance/preparation and of the company/undertaking

Identification of the product

Catalogue No.: 104093

Product name: Glycerol anhydrous pure Ph Eur,BP,USP,E 422,JP

Use of the substance/preparation

Pharmaceutical production and analysis

Company/undertaking identification

Company: Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone: +49 6151 72-0

Emergency telephone No.: Please contact the regional Merck representation
in your country.

2. Composition/information on ingredients

Synonyms

Glycerin

CAS-No.: 56-81-5

M: 92.10 g/mol

Formula Hill: C₃H₈O₃

EC-No.: 200-289-5

3. Hazards identification

No hazardous product as specified in Directive 67/548/EEC.

4. First aid measures

After inhalation: fresh air.

After skin contact: wash off with plenty of water. Remove contaminated clothing.

After eye contact: rinse out with plenty of water with the eyelid held wide open.

After swallowing: make victim drink plenty of water. Consult doctor if feeling unwell.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 104093
Product name: Glycerol anhydrous pure Ph Eur,BP,USP,E 422,JP

5. Fire-fighting measures

Suitable extinguishing media:
Water, CO₂, foam, powder.

Special risks:
Combustible. Vapours heavier than air.
Forms explosive mixtures with air on intense heating.
Development of hazardous combustion gases or vapours possible in the event of fire. The following may develop in event of fire: Acrolein.

Special protective equipment for fire fighting:
Do not stay in dangerous zone without self-contained breathing apparatus. In order to avoid contact with skin, keep a safety distance and wear suitable protective clothing.

Other information:
Cool container with spray water from a safe distance. Contain escaping vapours with water. Prevent fire-fighting water from entering surface water or groundwater.

6. Accidental release measures

Person-related precautionary measures:
Do not inhale vapours/aerosols.

Environmental-protection measures:
Do not allow to enter sewerage system.

Procedures for cleaning / absorption:
Take up with liquid-absorbent material (e.g. Chemizorb®). Forward for disposal. Clean up affected area.

7. Handling and storage

Handling:

No further requirements.

Storage:

Tightly closed. At +5°C to +30°C.

8. Exposure controls/personal protection

Personal protective equipment:

Protective clothing should be selected specifically for the working place, depending on concentration and quantity of the hazardous substances handled. The resistance of the protective clothing to chemicals should be ascertained with the respective supplier.

Respiratory protection: required when vapours/aerosols are generated. Filter A-(P2).

Eye protection: required

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 104093
Product name: Glycerol anhydrous pure Ph Eur,BP,USP,E 422,JP

Hand protection:

In full contact:

Glove material: nitrile rubber
Layer thickness: 0.11 mm
Breakthrough time: > 480 Min.

In splash contact:

Glove material: nitrile rubber
Layer thickness: 0.11 mm
Breakthrough time: > 480 Min.

The protective gloves to be used must comply with the specifications of EC directive 89/686/EEC and the resultant standard EN374, for example KCL 741 Dermatril® L (full contact), 741 Dermatril® L (splash contact). The breakthrough times stated above were determined by KCL in laboratory tests acc. to EN374 with samples of the recommended glove types.

This recommendation applies only to the product stated in the safety data sheet and supplied by us as well as to the purpose specified by us. When dissolving in or mixing with other substances and under conditions deviating from those stated in EN374 please contact the supplier of CE-approved gloves (e.g. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Industrial hygiene:

Change contaminated clothing. Wash hands after working with substance.

9. Physical and chemical properties

Form:	liquid			
Colour:	colourless			
Odour:	odourless			
pH value at 100 g/l H ₂ O	(20 °C)	~ 5		
Viscosity dynamic	(20 °C)	1412	mPa*s	
Melting point		18	°C	
Boiling point	(1013 hPa)	290	°C	(decomposition)
Ignition temperature		400	°C	
Flash point		~ 180	°C	o.c.
		199	°C	c.c.
		c.c.		
Explosion limits	lower	2.6	Vol%	
	upper	11.3	Vol%	
Vapour pressure	(20 °C)	< 0.001	hPa	
Relative vapour density		3.18		
Density	(20 °C)	1.26	g/cm ³	
Solubility in water	(20 °C)	soluble		
Thermal decomposition		> 290	°C	
log Pow		-1.76		(experimental) (Lit.)

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 104093
Product name: Glycerol anhydrous pure Ph Eur,BP,USP,E 422,JP

10. Stability and reactivity

Conditions to be avoided

Strong heating.

Substances to be avoided

Risk of explosion with: halogens, strong oxidizing agents, peroxi compounds, nitric acid / conc. sulfuric acid, hydrogen peroxide, perchlorates, nitriles.

Risk of ignition or formation of inflammable gases or vapors with: CrO₃, potassium permanganate, halogen oxides, hydrides.

Exothermic reaction with: phosphorus oxides.

Hazardous decomposition products

in the event of fire: See chapter 5.

Further information

hygroscopic.

Forms explosive mixtures with air on intense heating.

11. Toxicological information

Acute toxicity

LD₅₀ (dermal, rabbit): >18700 mg/kg (IUCLID).

LD₅₀ (oral, rat): 12600 mg/kg (IUCLID).

Specific symptoms in animal studies:

Eye irritation test (rabbit): No irritation (OECD 405).

Skin irritation test (rabbit): No irritation (IUCLID).

Subacute to chronic toxicity

Sensitization:

Patch test (humans): negative. (IUCLID)

Bacterial mutagenicity: Ames test: negative. (in vitro) (IUCLID)

Further toxicological information

After inhalation of vapours: Slight irritations of: respiratory tract, lungs.

After swallowing of large amounts: vomiting, gastric pain, headache, dizziness, diarrhoea, cyanosis.

Further data

Naturally occurring substance.

The product should be handled with the care usual when dealing with chemicals.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 104093
Product name: Glycerol anhydrous pure Ph Eur,BP,USP,E 422,JP

12. Ecological information

Biologic degradation:
Biodegradation: 63 % /14 d (OECD 301 C).
Readily biodegradable (reduction: DOC >70 %; BOD >60 %; BOD₅ to COD >50 %).

Behavior in environmental compartments:
Distribution: log Pow: -1.76 (experimental) (Lit.).
No bioaccumulation is to be expected (log Pow <1).

Ecotoxic effects:
Biological effects:
Fish toxicity: *C.auratus* LC₅₀: >5000 mg/l /24 h (Lit.).
Daphnia toxicity: *Daphnia magna* EC₅₀: >10000 mg/l /24 h (IUCLID).
Maximum permissible toxic concentration:
Algal toxicity: *Sc.quadricauda* IC₅: >10000 mg/l /7 d (Lit.).
Bacterial toxicity: *Ps.putida* EC₅: >10000 mg/l /16 h (Lit.).
Protozoa: *E.sulcatum* EC₅: 3200 mg/l /72 h (Lit.).

Further ecologic data:
BOD 71 % from TOD /5 d (Lit.).
COD 95 % from TOD (Lit.).
TOD: 1.217 g/g (Lit.).

No ecological problems are to be expected when the product is handled and used with due care and attention.

13. Disposal considerations

Product:

Chemicals must be disposed of in compliance with the respective national regulations. Under www.retrologistik.de you will find country- and substance-specific information as well as contact partners.

Packaging:

Merck product packaging must be disposed of in compliance with the country-specific regulations or must be passed to a packaging return system. Under www.retrologistik.de you will find special information on the respective national conditions as well as contact partners.

14. Transport information

Not subject to transport regulations.

15. Regulatory information

Labelling according to EC Directives

Symbol:	---
R-phrases:	---
S-phrases:	---

16. Other information

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 104093
Product name: Glycerol anhydrous pure Ph Eur,BP,USP,E 422,JP

Reason for alteration

Chapter 10: stability and reactivity.
Chapter 11: toxicological information.
Chapter 12: ecological information.

General update.

Regional representation:

This information is given on the authorised Safety Data Sheet
for your country.

The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterizes the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of the properties of the product.

Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Date of issue:
Supersedes edition of

25.05.2006
16.02.2004

1. Identification of the substance/preparation and of the company/undertaking

Identification of the product

Catalogue No.: 100994
Product name: 2-Propanol dried (max. 0,01% H₂O) SeccoSolv®

Use of the substance/preparation

Reagent for analysis
Solvent

Company/undertaking identification

Company: Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone: +49 6151 72-0
Emergency telephone No.: Please contact the regional Merck representation in your country.

2. Composition/information on ingredients

Synonyms

Isopropanol, Dimethyl carbinol, 2-Hydroxy propane, iso-Propanol

CAS-No.: 67-63-0

EC-Index-No.: 603-117-00-0

M: 60.10 g/mol

EC-No.: 200-661-7

Formula Hill: C₃H₈O

Chemical formula: CH₃CH(OH)CH₃

3. Hazards identification

Highly flammable. Irritating to eyes. Vapours may cause drowsiness and dizziness.

4. First aid measures

After inhalation: fresh air. Consult doctor if feeling unwell.
After skin contact: wash off with plenty of water. Remove contaminated clothing.
After eye contact: rinse out with plenty of water with the eyelid held wide open. Call in ophtalmologist.
After swallowing: caution if victim vomits. Risk of aspiration! Keep airways free. Immediately call in physician.
In case of spontaneous vomiting: Risk of aspiration. Pulmonary failure possible. Call in physician.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100994
Product name: 2-Propanol dried (max. 0,01% H₂O) SeccoSolv®

5. Fire-fighting measures

Suitable extinguishing media:
CO₂, foam, powder.

Special risks:
Combustible. Vapours heavier than air.
Forms explosive mixtures with air at ambient temperatures. Beware of backfiring.
Development of hazardous combustion gases or vapours possible in the event of fire.

Special protective equipment for fire fighting:
Do not stay in dangerous zone without self-contained breathing apparatus.

Other information:
Prevent fire-fighting water from entering surface water or groundwater. Cool container with spray water from a safe distance. Contain escaping vapours with water.

6. Accidental release measures

Person-related precautionary measures:
Do not inhale vapours/aerosols. Avoid substance contact. Ensure supply of fresh air in enclosed rooms.

Environmental-protection measures:
Do not allow to enter sewerage system; risk of explosion!

Procedures for cleaning / absorption:
Take up with liquid-absorbent material (e.g. Chemizorb®). Forward for disposal. Clean up affected area.

7. Handling and storage

Handling:

Notes for prevention of fire and explosion:
Keep away from sources of ignition. Take measures to prevent electrostatic charging.

Notes for safe handling:
Work under hood. Do not inhale substance. Avoid generation of vapours/aerosols.

Storage:

Tightly closed in a well-ventilated place, away from sources of ignition and heat. At +5°C to +30°C.

8. Exposure controls/personal protection

Personal protective equipment:

Protective clothing should be selected specifically for the working place, depending on concentration and quantity of the hazardous substances handled. The resistance of the protective clothing to chemicals should be ascertained with the respective supplier.

Respiratory protection: required when vapours/aerosols are generated. Filter A (acc. to DIN 3181) for vapours of organic compounds.

Eye protection: required

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100994
Product name: 2-Propanol dried (max. 0,01% H₂O) SeccoSolv®

Hand protection:

In full contact:

Glove material: nitrile rubber
Layer thickness: 0.40 mm
Breakthrough time: > 480 Min.

In splash contact:

Glove material: polychloroprene
Layer thickness: 0.65 mm
Breakthrough time: > 120 Min.

The protective gloves to be used must comply with the specifications of EC directive 89/686/EEC and the resultant standard EN374, for example KCL 730 Camatril® -Velours (full contact), 720 Camapren® (splash contact). The breakthrough times stated above were determined by KCL in laboratory tests acc. to EN374 with samples of the recommended glove types.

This recommendation applies only to the product stated in the safety data sheet and supplied by us as well as to the purpose specified by us. When dissolving in or mixing with other substances and under conditions deviating from those stated in EN374 please contact the supplier of CE-approved gloves (e.g. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

Other protective equipment:

Flame-proof protective clothing. Antistatic protective clothing.

Industrial hygiene:

Immediately change contaminated clothing. Apply skin- protective barrier cream. Wash hands and face after working with substance. Work under hood. Do not inhale substance.

9. Physical and chemical properties

Form:	liquid			
Colour:	colourless			
Odour:	alcohol-like			
pH value	(20 °C)	neutral		
Viscosity dynamic	(20 °C)	2.2	mPa*s	
Melting point		-89.5	°C	
Boiling point	(1013 hPa)	82.4	°C	
Ignition temperature		425	°C	(DIN 51794)
Flash point		12	°C	c.c.
		17	°C	o.c.
		o.c.		
Explosion limits	lower	2	Vol%	
	upper	12.7	Vol%	
Vapour pressure	(20 °C)	43	hPa	
Relative vapour density		2.07		
Density	(20 °C)	0.786	g/cm ³	
Solubility in water	(20 °C)	soluble		
log Pow		0.05		(OECD 107)

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100994
Product name: 2-Propanol dried (max. 0,01% H₂O) SeccoSolv®

10. Stability and reactivity

Conditions to be avoided

Warming.

Substances to be avoided

Risk of ignition or formation of inflammable gases or vapors with: alkali metals, alkaline earth metals, aluminium in powder form.

Exothermic reaction with: oxidizing agent (i.a. perchlorates, CrO₃, nitric acid), aldehydes, amines, fuming sulfuric acid, iron.

Risk of explosion with: chlorates, phosgene, organic nitro compounds, hydrogen peroxide, nitrogen oxides.

Hazardous decomposition products

no information available

Further information

hygroscopic;
Solvent for: oils, rubber;
unsuitable working materials: various plastics, rubber;
Explosible with air in a vaporous/gaseous state.

11. Toxicological information

Acute toxicity

LC₅₀ (inhalation, rat): 46.5 mg/l / 4 h (External MSDS).
LD₅₀ (dermal, rabbit): 12800 mg/kg (RTECS).
LD₅₀ (oral, rat): 5045 mg/kg (RTECS).
LDLo (oral, human): 3570 mg/kg (RTECS).

Specific symptoms in animal studies:
Eye irritation test (rabbit): Irritations (RTECS).

Subacute to chronic toxicity

Sensitization:
Sensitization test (guinea pig): negative. (IUCLID)

Noncarcinogenic in animal experiments. (IUCLID)
No impairment of reproductive performance in animal experiments. (IUCLID)
No teratogenic effect in animal experiments. (IUCLID)
Mutagenicity (mammal cell test): micronucleus negative. (in vivo) (IUCLID)
Bacterial mutagenicity: Ames test: negative. (in vitro) (IUCLID)

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100994
Product name: 2-Propanol dried (max. 0,01% H₂O) SeccoSolv®

Further toxicological information

After inhalation: Irritation symptoms in the respiratory tract. drowsiness, dizziness.
After skin contact: Degreasing effect on the skin, possibly followed by secondary inflammation.
After eye contact: Irritations.
After swallowing: After accidental swallowing the substance may pose a risk of aspiration.
Passage into the lung (vomiting!) can result in a condition resembling pneumonia (chemical pneumonitis).
After absorption: headache, dizziness, inebriation, unconsciousness, narcosis.
After uptake of large quantities: respiratory paralysis, coma.

Further data

The product should be handled with the care usual when dealing with chemicals.

12. Ecological information

Abiotic degradation:
Rapid degradation. (air)

Biologic degradation:
Biodegradation: 95 % /21 d (OECD 301 E).
Readily biodegradable.

Behavior in environmental compartments:
Distribution: log Pow: 0.05 (OECD 107).
No bioaccumulation is to be expected (log Pow <1).

Ecotoxic effects:
Biological effects:
Toxic effect on fish and plankton. According to current knowledge, does not cause interferences in waste water treatment if used appropriately.
Fish toxicity: *L.macrochirus* LC₅₀: 1400 mg/l /96 h (ECOTOX Database).
Daphnia toxicity: *Daphnia magna* EC₅₀: 13299 mg/l /48 h (IUCLID).
Algal toxicity: *Desmodesmus subspicatus* IC₅₀: >1000 mg/l /72 h (IUCLID).
Bacterial toxicity: *Ps.putida* EC₅: 1050 mg/l /16 h (Lit.).
Maximum permissible toxic concentration:
Bacterial toxicity: *Ps.putida* EC₅: 1050 mg/l /16 h (Lit.).
Protozoa: *E.sulcatum* EC₅: 4930 mg/l /72 h (Lit.).

Further ecologic data:
TOD: 2.40 g/g (Lit.). BOD 49 % from TOD /5 d (IUCLID). COD 96 % from TOD (Lit.).

Do not allow to enter waters, waste water, or soil!

13. Disposal considerations

Product:

Chemicals must be disposed of in compliance with the respective national regulations. Under www.retrologistik.de you will find country- and substance-specific information as well as contact partners.

Packaging:

Merck product packaging must be disposed of in compliance with the country-specific regulations or must be passed to a packaging return system. Under www.retrologistik.de you will find special information on the respective national conditions as well as contact partners.

Merck Safety Data Sheet

According to EC Directive 91/155/EEC

Catalogue No.: 100994
Product name: 2-Propanol dried (max. 0,01% H₂O) SeccoSolv®

14. Transport information

Road & Rail ADR, RID
UN 1219 ISOPROPANOL, 3, II

Inland waterway ADN, ADNR not tested

Sea IMDG-Code
UN 1219 ISOPROPANOL, 3, II
Ems F-E S-D

Air CAO, PAX
UN 1219 ISOPROPANOL, 3, II

The transport regulations are cited according to international regulations and in the form applicable in Germany. Possible national deviations in other countries are not considered.

15. Regulatory information

Labelling according to EC Directives

Symbol:	F	Highly flammable
	Xi	Irritant
R-phrases:	11-36-67	Highly flammable. Irritating to eyes. Vapours may cause drowsiness and dizziness.
S-phrases:	7-16-24/25-26	Keep container tightly closed. Keep away from sources of ignition - No smoking. Avoid contact with skin and eyes. In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.
EC-No.:	200-661-7	EC label

16. Other information

Reason for alteration

Chapter 11: toxicological information.
Chapter 12: ecological information.

General update.

Regional representation:

This information is given on the authorised Safety Data Sheet for your country.

The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterizes the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of the properties of the product.

Oberflächenspannungen von Kunststoffen

Messmethoden am LKT

Inhalt:

1	Einleitung	3
2	Zusammenstellung der Messmethoden	7
2.1	Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Schmelzen	7
2.1.1	Ringmethode	7
	Korrekturfaktor	8
2.1.2	Wilhelmy - Plättchen Methode	9
2.1.3	Methode des hängenden Tropfen (Pedant Drop Methode)	10
2.1.4	Lamellen Methode	13
2.1.5	Stempel Methode	14
2.2	Oberflächenspannung von festen Kunststoffen	15
2.2.1	Methode des liegenden Tropfen (Sessile Drop Methode)	16
	Statische Randwinkelmessung	16
	Dynamische Randwinkelmessung	16
2.2.2	Messung des Randwinkels mit dem Goniometer, Fa. Krüss	17
2.2.3	Messung des Randwinkels mit dem Gerät OCA 20, Fa. DataPhysics	20
2.2.4	Steighöhenverfahren	21
3	Auswertung der Oberflächenspannung von festen Kunststoffen	23
3.1	Verfahren nach Neumann	24
3.2	Verfahren nach Owens, Wendt	25
3.3	Verfahren nach Wu	25
4	Praktische Oberflächenspannungs - Messungen	25
4.1	Flüssigkeiten (Prüfflüssigkeiten)	25
4.2	Festkörper (verschiedene Auswerteverfahren)	26
4.3	Reaktionsharze im flüssigen und festen Zustand	27
4.4	Thermoplaste im festen und schmelzflüssigen Zustand	27
5	Praktische Anwendungen	28

5.1	Reaktionharze im festen und flüssigen Zustand	28
5.2	Gleitreibungsverhalten	30
5.3	Lack auf Kunststoff	34
5.4	Wandernder Tropfen	35
5.5	Kommunizierende Luftblasen	35
6	Literatur.....	37
7	Anhang.....	39
7.1	Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan.....	39
7.2	Korrekturfaktor nach Fox und Chrisman	41

1 Einleitung

Ober- und Grenzflächenphänomene spielen bei vielen technischen Prozessen eine bedeutende Rolle, z.B. beim Verkleben, Lackieren, Bedrucken, Mehrkomponentenspritzgießen, Reibung - und Verschleißverhalten. Oberflächenspannungen bestimmen die **adhäsive Haftung**, die **Benetzung** und den **Ausbreitungsdruck** (Spreitungsdruck).

Unter einer **Oberfläche** versteht man die sichtbare Fläche einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers, die an ein undefiniertes Gas z.B. die normale Umgebungsluft grenzt. Der Begriff **Grenzfläche** bezeichnet die Fläche zwischen zwei festen oder flüssigen bzw. festen gegen flüssigen Phasen.

Kommen 2 Medien in Kontakt, benetzt z.B. ein Klebstoff ein Substrat, bildet sich eine Grenzfläche. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass in der Kontaktfläche die Oberfläche des Substrates und die Oberfläche des aufgetragenen Klebstoffs als freie Oberflächen verschwinden und eine Grenzfläche entsteht. Die Größe dieser verbleibenden Wirkung wird durch die **Grenzflächenspannung** gekennzeichnet. Die Grenzflächenspannung kann nicht direkt gemessen werden.

Ursache für die Oberflächenspannung sind Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen. Im Inneren ist die resultierende Kraft im Mittel Null und das Molekül befindet sich im Gleichgewicht. Wenn ein Molekül an der Flüssigkeitsoberfläche betrachtet wird, fehlt ein Teil der Wechselwirkungen mit anderen Molekülen. Es findet eine Wechselwirkung mit den Molekülen des darüberliegenden Gases bzw. Dampfes statt. Als resultierende Kraft wirkt auf das Molekül an der Oberfläche eine nach innen, senkrecht zur Oberfläche gerichtete Kraft. Daher bilden Flüssigkeiten Formen, die durch die kleinstmögliche Oberfläche gekennzeichnet sind z.B. Tropfen.

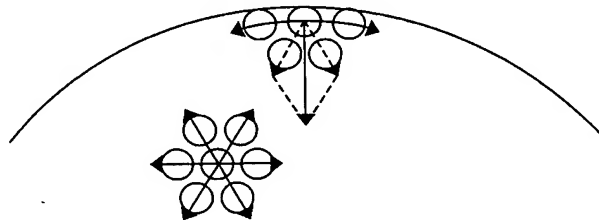


Bild 1: Entstehung der Oberflächenspannung

Um die Molekül aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muss gegen die Resultierende der Molekülkräfte Arbeit geleistet werden. Die Größe der Arbeit (ΔW) bezogen auf die dabei gebildete Fläche (ΔA) ist die **Oberflächenspannung** σ . Die zu leistende

Arbeit entspricht einer Energie, daher spricht man auch von einer **Oberflächenenergie**. Beide Ausdrücke, die Oberflächenspannung und die Oberflächenenergie, sind gleichberechtigt. Die Dimension ist mN/m ($1 \text{ mN/m} = 1 \text{ mJ/m}^2 = 1 \text{ dyn/cm} = 1 \text{ erg/cm}^2$)

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (1)$$

Zur Messung der Oberflächenspannung verwendet man verschiedene Verfahren. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten oder Polymerschmelzen kann direkt gemessen werden. Oberflächenspannungen von Festkörpern lassen sich nur indirekt messen. Dabei wird bei allen Methoden der Winkel einer mit der Festkörperoberfläche in Kontakt gebrachten Testflüssigkeit, deren Oberflächenspannung bekannt ist, bestimmt. Häufig handelt es sich um einen Tropfen. Der Winkel, den die an die Tropfenoberfläche geneigte Tangente mit der Festkörperoberfläche bildet, wird als **Randwinkel θ** , **Kontaktwinkel** oder **Benetzungswinkel** bezeichnet.

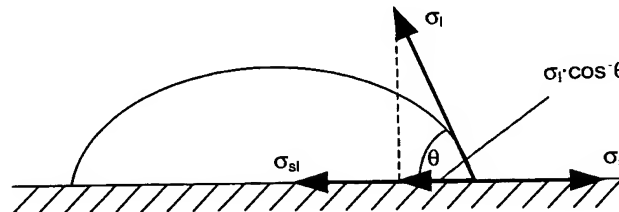


Bild 2: Kräftegleichgewicht am liegenden Tropfen

Die **Grenzflächenspannung** wird durch die Gleichung von Young beschrieben [1, 2]:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l \cdot \cos \theta \quad (2)$$

mit	σ_s	- Festkörperoberflächenspannung	[mN/m]
	σ_l	- Flüssigkeitsoberflächenspannung	[mN/m]
	σ_{sl}	- Grenzflächenspannung	[mN/m]
	θ	- Randwinkel	[Grad]

Der Randwinkel ist ein Maß für das Benetzungsverhalten. Um einen Randwinkel messen zu können, muss die Oberflächenspannung der Testflüssigkeit größer als die Oberflächenspannung des Festkörpers sein. Sind die Oberflächenspannung von Testflüssigkeit und Substrat gleich, findet eine vollständige Benetzung statt, der Randwinkel wird gleich 0° . Nach der Young'schen Gleichung ist die Grenzflächenspannung dann ebenfalls gleich 0.

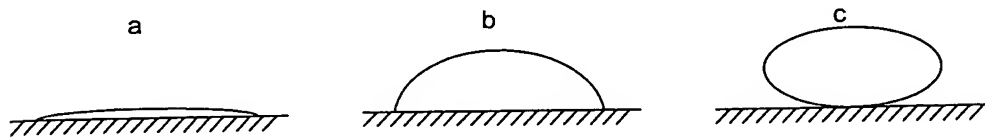


Bild 3: Schematische Darstellung typischer Benetzungsvarianten

- a: völlige Benetzung
b: definierte Benetzung
c: völlige Nichtbenetzbarkeit

Bei einer vollkommenen Benetzung des Festkörpers, die auch als Spreitung bezeichnet wird, ist $\cos \theta = 1$ und $\theta = 0^\circ$. Spreiten tritt ein, wenn $\sigma_s \geq \sigma_l$. Dieses Verhalten kennzeichnet den **Spreitungsdruck** p_{sp} [3]:

$$\sigma_s - (\sigma_{ls} + \sigma_l) \equiv p_{sp} > 0 \quad (3)$$

Gute bis ausreichende Benetzungsverhältnisse liegen vor, wenn der Randwinkel $\theta < 30^\circ$ beträgt.

Bei $\theta = 180^\circ$ läge völlige Nichtbenetzbarkeit vor, in der Praxis gibt es diesen Fall nicht.

Durch den Kontakt der Komponenten aufeinander stellt sich eine Haftung ein (Adhäsion). Diese Haftung ist durch die **Adhäsionsarbeit** gekennzeichnet [2]:

$$W_{ad} = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \quad (4)$$

Die Adhäsionsarbeit ist am höchsten, wenn die Oberflächenspannungen beider Komponenten gleich hoch sind. Das gilt z.B. auch für die Rissbildung in Festkörpern, wenn durch Bruch zwei Oberflächen eines Materials entstehen. Man spricht von der **Kohäsionsfestigkeit** [2, 4]:

$$W_{koh} = 2 \cdot \sigma_s \quad (5)$$

Da die Grenzflächen- und die Oberflächenspannungen auf Kräften zwischen Atomen oder Molekülen beruhen, kann es sinnvoll sein, die Polarität zu berücksichtigen. Zu den unpolaren Kräften gehören die Dispersionskräfte, zu den polaren Kräften die zwischen dipolaren Molekülgruppen bestehenden Wirkungen sowie die Wasserstoffbrückenbindungen. Die Oberflächenspannung lässt sich in einen unpolaren **dispersiven** (σ^d) **Anteil** und einen **polaren** (σ^p) **Anteil** aufteilen [5].

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (6)$$

Mit Auswertung der Oberflächenspannung des Festkörpers z.B. nach Wu oder Owens und Wendt werden dispersive und polare Anteile der Oberflächenspannung ausgewertet.

Die Oberflächenspannung von Kunststoffen unterscheidet sich deutlich von den Oberflächenspannungen von Glas, Eisen und anderen Metallen. Kunststoffe weisen eine deutlich geringere Oberflächenspannung auf. In Tabelle 1 sind die Oberflächenspannungen verschiedener Werkstoffe mit den polaren und dispersiven Anteilen aufgeführt.

Werkstoff	σ^d [mN/m]	σ^p [mN/m]	σ [mN/m]
Metalle	-	-	1000-5000
Eisen	-	-	1400
Keramik	-	-	500-1500
Quecksilber	-	-	484
Glas	-	-	300
Glimmer	27,3	39,8	67,1
PA6	36,8	10,7	47,5
PVC	37,7	7,5	45,2
POM	36,0	6,1	42,1
PS	41,4	0,6	42,0
PETP	37,8	3,5	41,3
PE-HD	35,0	0,1	35,1
Epoxidharz	19,5	13,2	32,9
PP	30,5	0,7	31,2
Paraffinwachs	25,5	0	25,5
PTFE	18,6	0,5	19,1

Tabelle 1: Oberflächenspannungen verschiedener Werkstoffe

Die höchste Oberflächenspannung einer Flüssigkeit hat Quecksilber (484 mN/m). Dieses ist jedoch stets mit Wasser oder anderen Atmosphärien benetzt, so dass seine eigentliche Oberflächenspannung nur im extremen Vakuum unter schwer erreichbaren Bedingungen zum tragen kommt. Von allen anderen Flüssigkeiten hat Wasser mit 72,1 mN/m die höchste Oberflächenspannung. Es können sich daher nur Randwinkel auf Substraten ausbilden, deren Festkörperoberflächenspannungen kleiner als die von Wasser sind. Dazu gehören alle Kunststoffe. Daher spielt die Oberflächenspannungsmessung bei Kunststoffen eine wichtige Rolle.

2 Zusammenstellung der Messmethoden

2.1 Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Schmelzen

2.1.1 Ringmethode

Die Ringmethode von Lecomte de Noüy ist eine verbreitete tensiometrische Methode, um die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zu bestimmen.

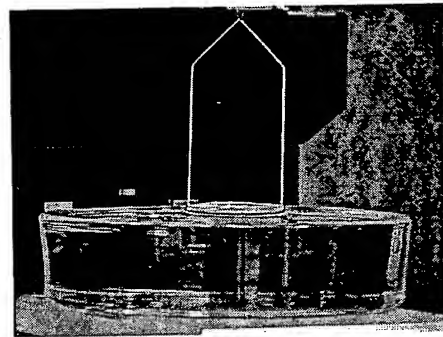
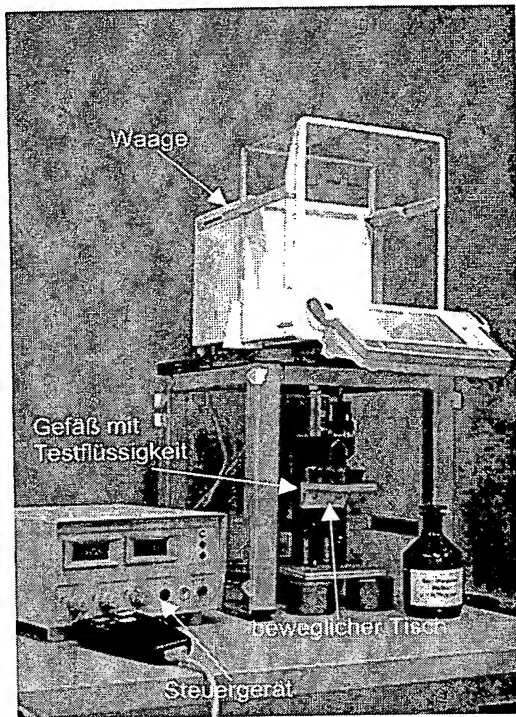


Bild 4: Tensiometrische Messapparatur für die Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

rechts: Detailaufnahme des Ringes

Ein waagrecht an einer Waage aufgehängter, zuvor in einer Alkoholflamme ausgeglühter Platinring mit bekannten Abmessungen wird in die zu messende Flüssigkeit eingetaucht, die sich in einem Gefäß befindet. Bei langsamem Herausziehen des Ringes bildet sich eine Flüssigkeitslamelle aus. Die beim Reißen der Lamelle auftretende maximale Kraft wird gemessen.

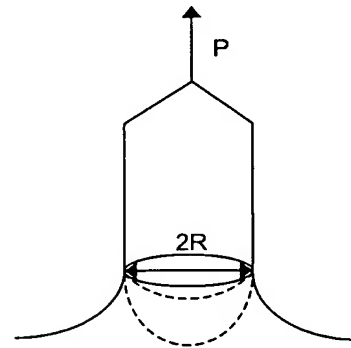
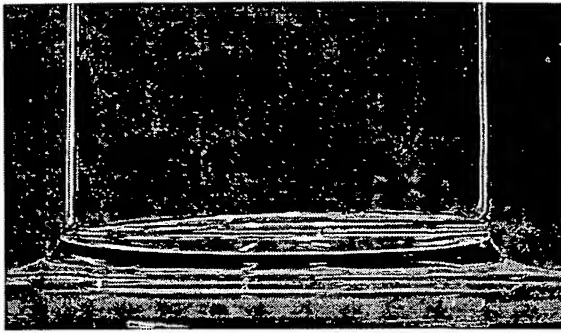


Bild 5: Ringabreiß - Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Oberflächenspannung ergibt sich nach **Lecomte de Noüy**:

$$\sigma_l = \frac{P}{4 \cdot \pi \cdot R} \cdot F = \frac{mg}{4 \cdot \pi \cdot R} \cdot F \quad (7)$$

mit	σ_l	- Oberflächenspannung der Flüssigkeit	[mN/m]
	P	- maximale Kraft beim Herausziehen des Ringes	[N]
	R	- Radius des Ringes	[cm]
	m	- Masse der hochgezogenen Flüssigkeit	[g]
	g	- Erdbeschleunigung	[cm/s ²]
	F	- Korrekturfaktor	[-]

Die sich ergebende Oberflächenspannung ist nur ein angenäherter Wert und muss noch korrigiert werden. Der Korrekturfaktor berücksichtigt das Gewicht der vom Ring angehobenen Flüssigkeit [6].

Korrekturfaktor

William D. Harkins und **Hubert F. Jordan** haben festgestellt, dass der Korrekturfaktor eine Funktion von R^3/V und R/r ist.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (8)$$

mit	V	- Volumen aufgehobener Flüssigkeit vor dem Abreiß von Ring	[cm ³]
	m	- Masse der aufgehobenen Flüssigkeit	[g]
	ρ	- Dichte der Flüssigkeit	[g/cm ³]
	r	- Ringdrahtradius	[cm]

Der Korrekturwert wird anhand des Quotienten R^3/V und R/r aus den Tabellen von Harkins und Jordan (Anhang 7.1) entnommen [7]. Der Tabellenwert ist mit dem unkorrigierten Oberflächenspannungswert zu multiplizieren. Der Korrekturfaktor von Harkins und Jordan ist zu verwenden, wenn R^3/V zwischen 0,30 und 3,50 liegt.

Bei kleineren R^3/V als 0,30 wird der Korrekturfaktor nach dem Formel von **Zuidema und Waters** [8] berechnet.

$$F = 0,725 + \sqrt{\frac{0,01452 \cdot \sigma_l^*}{4(\pi \cdot R^2)^2 \cdot (\rho - \rho_u)}} + 0,04534 - \frac{1,679}{R} \quad (9)$$

mit σ_l^* - unkorrigierte Oberflächenspannung der Testflüssigkeit [mN/m]
 ρ_u - Dichte der Umgebung (z.B. Luft) [g/cm³]

Falls R^3/V größer 3,50 ist, zur Berechnung die Oberflächenspannung, sind die Tabellenwerte von **Fox und Chrisman** [9] zu verwenden, Anhang 7.2.

Beispiel

Die Oberflächenspannung von Wasser wurde mit der Ringabreiß - Methode gemessen und mit dem Korrekturfaktor von Harkins und Jordan ausgewertet.

	m [g]	R [cm]	r [cm]	σ_l^* [mN/m]	ρ [g/cm³]	R^3/V [-]	R/r [-]	F_{H-J} [-]	σ_l [mN/m] _i
Wasser	0,923006	0,9724	0,0182	74,1	0,9950	0,99	53	0,935	69,3

Tabelle 2: Oberflächenspannung von Wasser, Ringabreiß - Methode

σ_l^* - Oberflächenspannung ohne Korrektur
 F_{H-J} - Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan

2.1.2 Wilhelmy - Plättchen Methode

Die nach ihrem Erfinder Wilhelmy (1863) benannte Methode basiert wie die Ringabreiß - Methode auf einer Kraftmessung.

Ein dünnes aufgerautes in einer Alkoholflamme ausgeglühtes Platin - Plättchen mit bekannten Abmessungen wird senkrecht auf eine Flüssigkeitsoberfläche aufgesetzt. Die zu messende Flüssigkeit bildet am Plättchen eine Lamelle. Das Plättchen wird langsam aus der Flüssigkeit herausgezogen. Mit der Waage, die nach Anhängen des Plättchens auf Null eingestellt wird, wird die maximale Kraft gemessen, bei der die Lamelle abreißt [6].

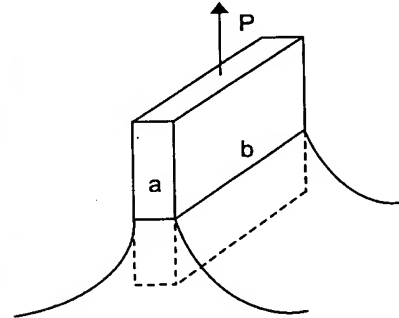
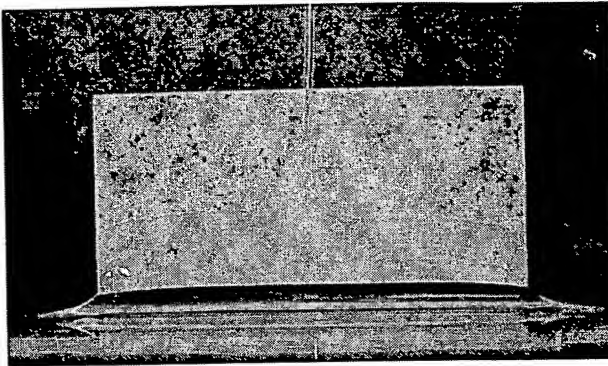


Bild 6: Wilhelmy - Plättchen Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Oberflächenspannung nach der **Wilhelmy - Plättchen Methode** wird aus der Kraft P berechnet:

$$\sigma_l = \frac{P}{2(a+b)} = \frac{m \cdot g}{2(a+b)} \quad (10)$$

mit	σ_l	- Oberflächenspannung der Flüssigkeit	[mN/m]
	P	- gemessene Kraft	[N]
	a, b	- Länge und Breite der Platte; $2(a+b)$: benetzende Linie	[cm]
	m	- Masse der hochgezogenen Flüssigkeit	[g]
	g	- Erdbeschleunigung	[cm/s ²]

Beispiel

Mit der Wilhelmy - Plättchen Methode wurde die Oberflächenspannung von Wasser gemessen. Die Tabelle 3 stellt das Ergebnis dar:

	m [g]	g [cm/s ²]	a [cm]	b [cm]	σ_l [mN/m]
Wasser	0,29053	980,665	0,0593	1,9638	72,4

Tabelle 3: Oberflächenspannung von Wasser, Wilhelmy - Plättchen Methode

2.1.3 Pendant Drop Methode (Methode des hängenden Tropfens)

Die Methode des hängenden Tropfens ist eine universelle Methode, um die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten schnell zu bestimmen. Hierbei wird die Oberflächenspannung aus der Kontur eines hängenden Tropfens bestimmt.

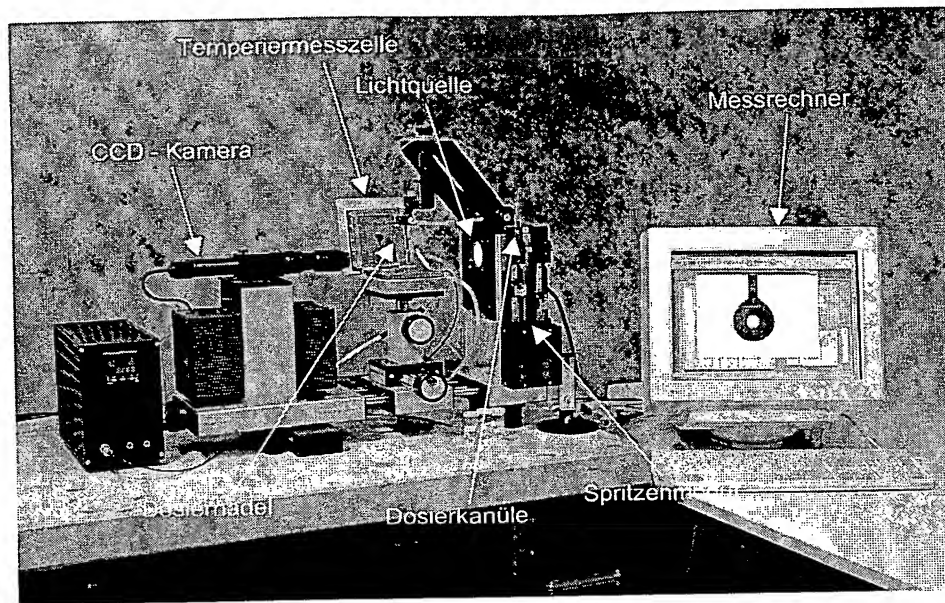


Bild 7: Oberflächenspannungsmessgerät OCA 20 mit Temperierzelle,
Fa. DataPhysics

Mit einem manuellen oder elektronischen Spritzenmodul wird ein Tropfen aus einer Nadel dosiert. Der Tropfen bildet sich am unteren Ende der Dosiernadel. Er sollte so groß wie möglich sein, was bei langsamer und kontinuierlicher Dosierung einfach möglich ist.

Die Form des Tropfens wird hauptsächlich durch zwei Kräfte bestimmt (die Schwerkraft und die Oberflächenspannung). Die Tropfenform ist charakteristisch für den Gleichgewichtszustand der beiden Kräfte. Dieses Kräftegleichgewicht wird durch die Young - Laplace Gleichung mathematisch exakt beschrieben [10].

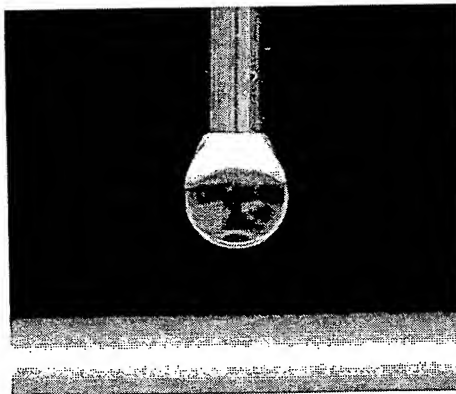


Bild 8: Hängender Tropfen Methode (Pendant Drop) zur Bestimmung
der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Oberflächenspannung nach der **Methode des hängenden Tropfens** wird mit Hilfe der Software SCA 20 mittels Young – Laplace Gleichung berechnet [11].

$$\sigma_l \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho \cdot g \cdot h \quad (11)$$

mit	σ_l	- Oberflächenspannung der Flüssigkeit	[mN/m]
	R_1, R_2	- Hauptkrümmungsradien	[m]
	ρ	- Dichte der Flüssigkeit	[g/cm ³]
	g	- Erdbeschleunigung	[m/s ²]
	h	- vertikale Höhe des Tropfens	[m]

Die Methode eignet sich zur Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen. Die Messung wird in einer bis zu 400° erhitzten Messzelle durchgeführt. Um z.B. Abbaureaktionen an heißen Kunststoffschmelzen zu verhindern, kann die Messzelle mit inertem Gas gespült werden.

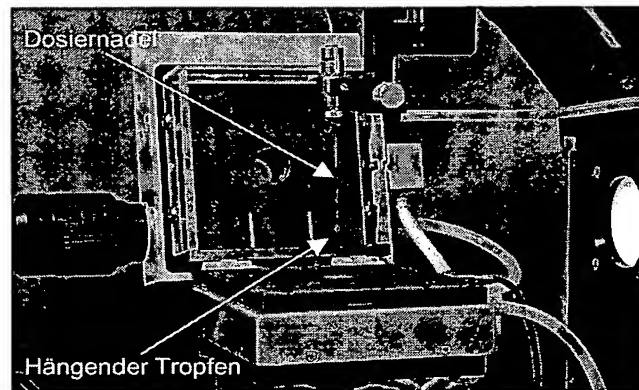


Bild 9: *Temperierte Messzelle (geöffnet) mit hängendem Tropfen, Fa. DataPhysics*

Beispiel

In Tabelle 4 ist die Oberflächenspannung von Wasser, die mit der hängenden Tropfen Methode gemessen wurde, dargestellt.

	ρ [g/cm ³]	σ_l [mN/m]
Wasser	0,9969	71,2

Tabelle 4: *Oberflächenspannung von Wasser, hängender Tropfen Methode*

2.1.4 Lamellen Methode

Mit der Lamellen - Methode lassen sich Oberflächenspannungen hochviskoser Medien schnell auch bei höheren Temperaturen bestimmen. Die Methode basiert wie die Pendant Drop Methode auf dem Kräftegewicht zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft.

Der Probebehälter muss ganz gefüllt (leicht überfüllt) werden. Die Flüssigkeit soll die gesamte Oberfläche des Behälters überdecken und soll so eben wie möglich sein. Der kugelförmige Probekörper (Nadel) wird in Kontakt mit der Flüssigkeitsoberfläche gebracht. Es bildet sich dabei eine Flüssigkeitslamelle über die ganze Oberfläche aus [10].

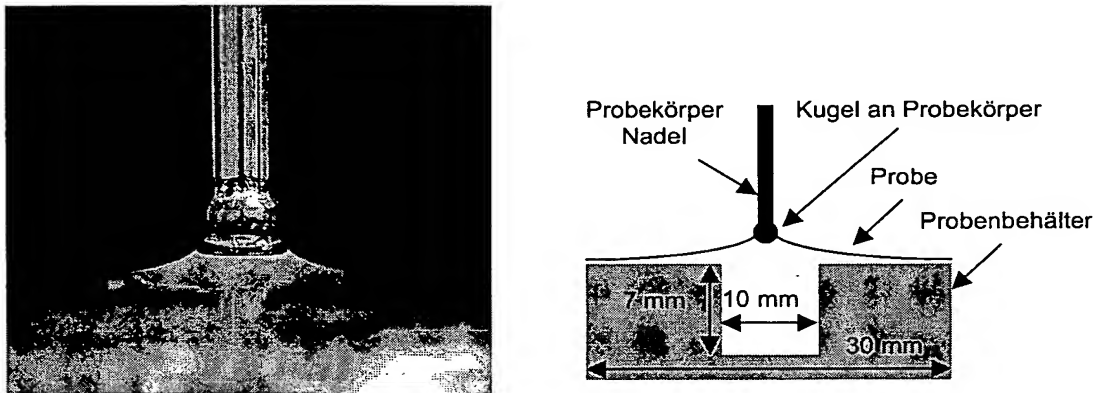


Bild 10: Lamellen - Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Polymerschmelzen

Basierend auf die Young – Laplace'schen Gleichung (10) kann die Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit der Software SCA 20 berechnet werden, wenn die Kontur der Lamelle, die Schwerkraft und die Dichte der Flüssigkeit bekannt sind.

Beispiel

Die Oberflächenspannung von Wasser, die mit der Lamellen - Methode gemessen wurde, stellt die Tabelle 5 dar:

	ρ [g/cm ³]	σ_i [mN/m]
Wasser	0,9969	69,5

Tabelle 5: Oberflächenspannung von Wasser, Lamellen – Methode

ρ - Dichte des Wassers

σ_i - Oberflächenspannung des Wassers

2.1.5 Stempel Methode

Mit dem Metallstempel kann die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und hochviskosen Medien (z.B. Polymerschmelzen, Klebstoffe) bestimmt werden. Zur Messung bei höheren Temperaturen sollte zur Vermeidung von Reaktionen zwischen dem Stempelmateriale und der Prüfflüssigkeit ein goldbeschichteten Metallstempel verwendet werden. Auf dem Stempel wird die Flüssigkeit aufgebracht, die die ganze Oberfläche des Stempels benetzt und einen Tropfen ausbildet. Die Methode eignet sich für Messungen bei höheren Temperaturen [12, 19].

Aus der Tropfenkontur und der Dichte der Flüssigkeit kann mit Hilfe der Software SCA 20 mittels der Young - Laplace Gleichung (11) die Oberflächenspannung der Flüssigkeit berechnet werden. Außer der Oberflächenspannung werden auch der Randwinkel und das Volumen des Tropfens gemessen, Tabelle 6.

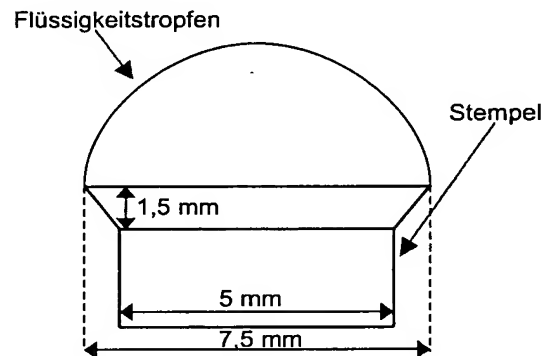


Bild 11: Stempel Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und Polymerschmelzen

Die mit der Stempel - Methode gemessene Oberflächenspannung ist vom Randwinkel unabhängig. Sowohl bei Vergrößerung des Tropfens als auch bei Verkleinerung durch Absaugen werden die gleichen Oberflächenspannungswerte gemessen. Um Tropfen mit verschiedenen Winkeln zu bekommen, wurde in den Stempel ein Loch gebohrt und die Flüssigkeit von unten dosiert. Trotz unterschiedlicher Randwinkel ergibt sich praktisch stets der gleiche Wert für die Oberflächenspannung.

Das Stempelmateriale hat keinen Einfluss auf das Messergebnis.

Die Diagramme im Bild 11 stellen die Oberflächenspannungswerte von Glycerin nach Zudosierung bzw. Absaugen der Flüssigkeit dar. Die Messung wurde mit dem unvergoldeten Metall- und dem Kunststoffstempel durchgeführt.

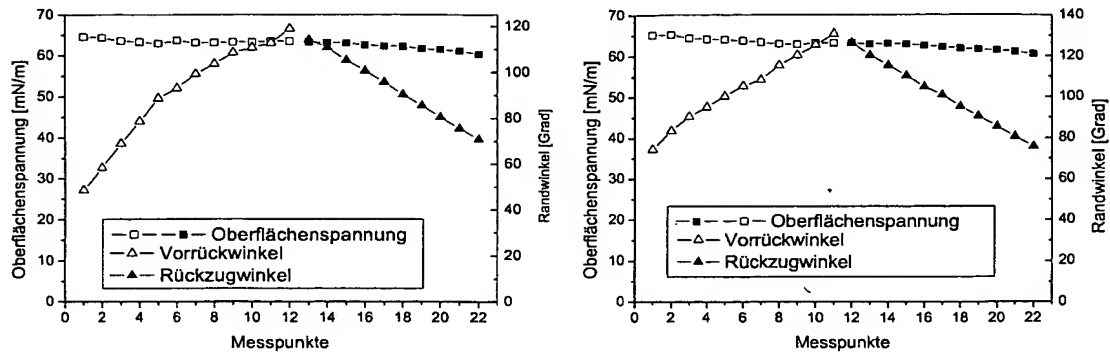


Bild 12: Oberflächenspannung von Glycerin in Abhängigkeit vom Randwinkel und dem Stempelmaterial

links: Metallstempel

rechts: Kunststoffstempel

Beispiel

Auf dem Stempel wurde die Oberflächenspannung von Wasser gemessen. Die Tabelle 6 stellt die Ergebnisse dar:

	ρ [g/cm ³]	σ_l [mN/m]	θ [°]	V [ml]
Wasser	0,9969	71,1	115,7	137,0

Tabelle 6: Oberflächenspannung von Wasser, Stempel – Methode

ρ - Dichte des Wassers

σ_l - Oberflächenspannung des Wassers

θ - Randwinkel des Tropfens

V - Volumen des Tropfens

2.2 Oberflächenspannung von festen Kunststoffen

Die Oberflächenspannung von Festkörpern kann nicht direkt bestimmen werden. Dieses geschieht indirekt über eine Randwinkelmessung mit einer Flüssigkeit, deren Oberflächenspannung bekannt ist. Dabei ist darauf zu achten, dass sich ein klar erkennbarer Randwinkel bildet. Ein Randwinkel bildet sich nur aus, wenn die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit größer als die des festen Substrats ist. Ist die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit gleich oder kleiner als die Oberflächenspannung des Substrats findet eine vollständige Spreitung (Randwinkel = 0°) statt. Man unterscheidet zwischen den statischen und dynamischen Winkel, sowie Vorrück- und Rückzugwinkel.

Die Oberflächenspannungen geläufiger Messflüssigkeiten sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Sie sollten vor jeder Messung kontrolliert werden.

Flüssigkeit	σ_i^d [mN/m]	σ_i^p [mN/m]	σ_i [mN/m]
Wasser	19,9	52,2	72,1
Glycerin	21,2	41,5	62,7
Formamid	23,5	33,4	56,9
Methyliodid	47,4	2,6	50,0
Ethylenglycol	29,0	19,0	48,0
Dimethylsulfoxid	36,0	8,0	44,0
Benzylalkohol	30,3	8,7	39,0
N,N Dimethylformamid	32,4	4,9	37,3
Fumarsäurediethylester	29,3	2,1	31,4
1-Decanol	22,2	6,3	28,5
p- Cymol	21,8	6,3	28,1
Ethanol	17,5	4,6	22,1
Octanol	21,6	0,0	21,6

Tabelle 7: Oberflächenspannungen von Messflüssigkeiten (σ_i)
dispersive (σ_i^d) und polare (σ_i^p) Anteile nach Wu

2.2.1 Methode des liegenden Tropfens (Sessile Drop Methode)

Die Methode des liegenden Tropfens ist ein Verfahren, bei dem ein Tropfen einer Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung auf einen zu charakterisierenden Festkörper mit Hilfe einer Kanüle aufgebracht wird. Der Randwinkel wird dann gemessen.

Man unterscheidet zwischen zwei Arten von Randwinkelmessungen, der statischen und dynamischen Methode.

Statische Randwinkelmessung

Bei der statischen Randwinkelmessung wird ein Tropfen auf den Festkörper aufgebracht und anschließend der Winkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit bestimmt. Der Randwinkel ändert sich kaum. Allerdings können Sedimentationseffekte, Verdunstungen, Anlösen des Festkörpers und eine chemisch - physikalische Veränderung der Festkörperoberfläche zu einer Zeitabhängigkeit führen [13].

Dynamische Randwinkelmessung

Bei der dynamischen Messung verbleibt die Kanüle im Tropfen. Die Flüssigkeit wird dabei stetig dosiert. Wird das Volumen des Tropfens erhöht, so beginnt der Tropfen sich auf der

Oberfläche auszubreiten. Während seiner fortschreitenden Bewegung wird der Kontaktwinkel gemessen. Dieser Winkel wird als **Vorrückwinkel** bzw. Fortschreitwinkel bezeichnet

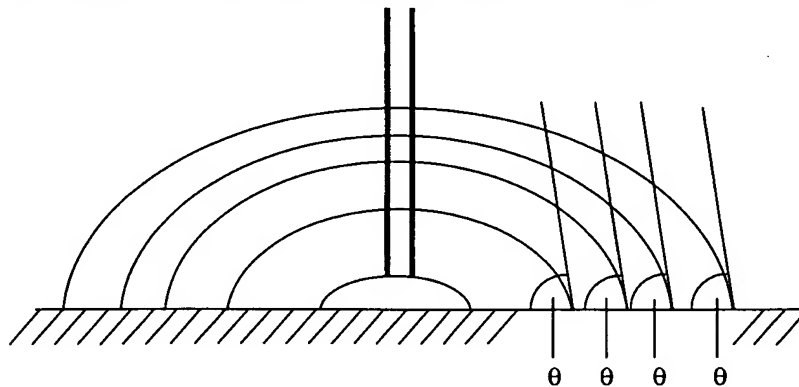


Bild 13: Aufbringen eines Tropfens durch eine Kanüle zur dynamischen Messung des Vorrückwinkels

Wird durch die Kanüle Flüssigkeit aus dem Tropfen abgesaugt, zieht sich der Tropfen zurück. Der **Rückzugswinkel** ist kleiner als der Vorrückwinkel und nicht so leicht zu bestimmen wie dieser.

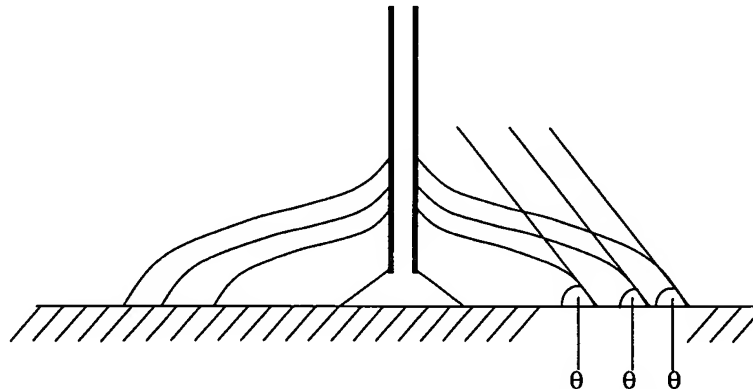


Bild 14: Absaugen eines Tropfens durch eine Kanüle zur dynamischen Messung des Rückzugwinkels

Beide Winkel kennzeichnen die Oberflächenbenetzung durch die Messflüssigkeit. Da das Vorrücken wie auch das Rückziehen der Flüssigkeit durch geometrische und andere Effekte auf der Oberfläche bestimmt wird, ergibt sich die „wahre“ Oberflächenspannung des Substrats aus einem „wahren“ Kontaktwinkel zwischen dem Vorrückwinkel und Rückzugswinkel, der aber nicht messtechnisch erfasst werden kann.

2.2.2 Messung des Randwinkels mit dem Goniometer Fa. Krüss

Mit dem Goniometer der Fa. Krüss ist die Messung von statischen oder dynamischen Randwinkeln am liegenden Tropfen möglich.

Die Apparatur besteht aus einem Mikroskop, einem Probentisch, einer Lichtquelle und einer Spritze mit Kanüle.

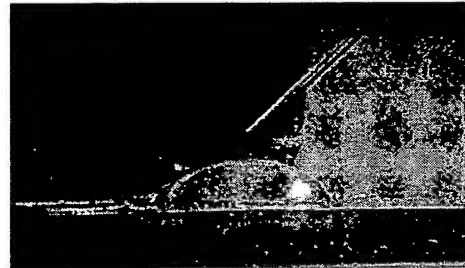
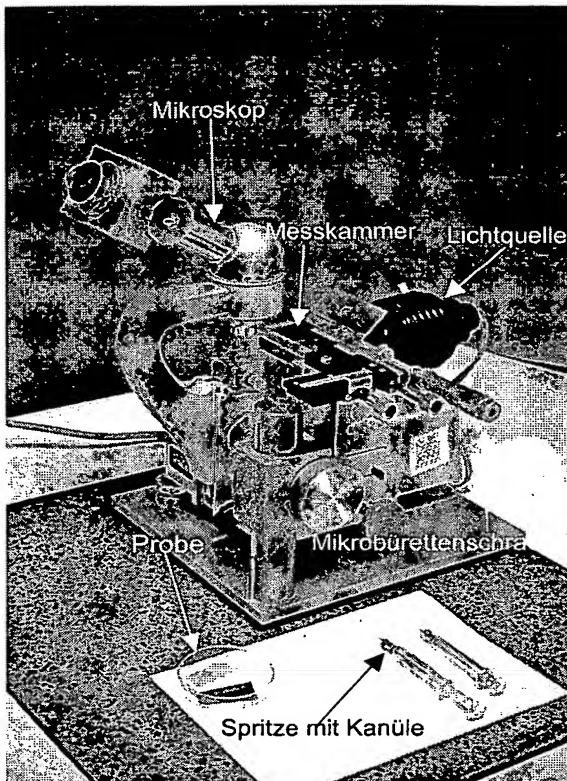


Bild 15: Randwinkelmessgerät der Fa. Krüss
recht: Messkammer mit Tropfen

Ein Tropfen einer Testflüssigkeit wird über die Spitze auf die Substratoberfläche abgesetzt. Hierzu wird die Spritze der Kanüle knapp über der Oberfläche platziert. Dabei sollte sich die Kanüle nicht mittig im Sichtfeld der Messoptik, sondern etwas seitlich versetzt befinden, da sich der Tropfen zur Winkelablesung noch im Sichtfeld des Okulars befinden muss.

Zunächst wird ein Tropfen von ca. 1-2 mm Durchmesser auf die Oberfläche aufgebracht und durch Drehen der Mikrobürettenschraube kontinuierlich vergrößert bis ein Tropfendurchmesser von etwa 4-5 mm erreicht wird. Nun wird die Flüssigkeitszufuhr gestoppt und unmittelbar der Vorrückwinkel gemessen. Der Randwinkel wird mittels einer an den Fußpunkt (Fp) gelegten Tangente bestimmt. Es wird direkt an der Skala im Okular des Mikroskops abgelesen, Bild 16.

Die genaue Ablesung des Winkels ist deutlich von der messenden Person abhängig.

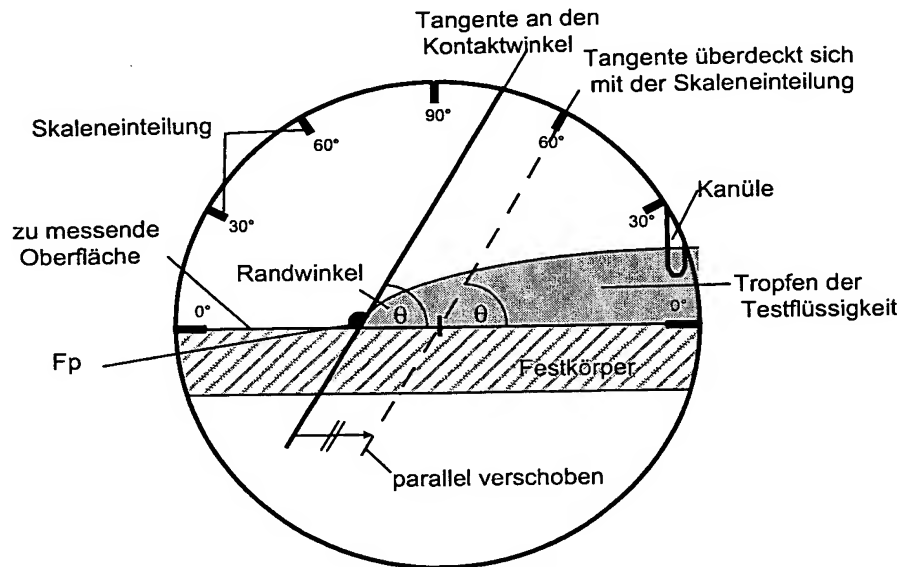


Bild 15: Blick in das Okular eines Randwinkelmessgerät

Bei der Messung des Randwinkels ist zu berücksichtigen, dass dieser nur an einer Stelle gemessen werden kann. Es ist darauf zu achten, dass sich die Kanüle immer in der Mitte des Tropfens befindet, da bei ungleichmäßiger Tropfenausbreitung die Messwerte nicht repräsentativ sind. Wenn Stick - Slip Effekte mit einer Flüssigkeit auftreten, dann ist die Flüssigkeit für diesen Werkstoff ungeeignet. Stick - Slip Effekte kann man daran erkennen, dass der Flüssigkeitstropfen nicht kontinuierlich ausbreitet, sondern sich der Tropfen zunächst aufbläht, der Randwinkel größer wird und dann durch Verfließen abplattet [14].

Beispiel

Mit dem Goniometer wurden dynamisch Randwinkel eines Wassertropfens auf dem PBT gemessen. Es wurden die Winkeln nur an einer Seite des Tropfens gemessen. Über die gemessenen Randwinkel und die Oberflächenspannung von Wasser wurde die Oberflächenspannung der PBT - Probe berechnet, Tabelle 12.

Testflüssigkeit	Randwinkel θ [°]	
	Vorrück-	Rückzugwinkel
Wasser	$72,0 \pm 2,6$	$38,5 \pm 2,3$

Tabelle 8: Randwinkel von Wasser auf PBT - Probe

2.2.3 Messung des Randwinkels mit dem Kontaktwinkelmeßgerät OCA 20,

Fa. DataPhysics

Die Sessile Drop - Methode ist die Standardmethode, um Kontaktwinkel zu messen. Dabei wird ein auf der Probe liegender Tropfen der Testflüssigkeit von einer Seite mit einer diffusen Lichtquelle beleuchtet und von der anderen Seite die Form des Tropfens beobachtet. Der Tropfen sollte so klein wie möglich sein, weil kleine Tropfen am ehesten eine kugelförmige oder elliptische Kontur haben. Andererseits besteht die Gefahr der Deformation der Kontur durch die eingeführte Kanüle.

Bei Verwendung eines manuellen Spritzenmoduls als Tropfengeber wird aus der Nadel durch Drehen an der Mikrometerschraube dosiert. Bei der Verwendung eines elektronischen Spritzenmoduls kann die Dosierung des Tropfens im Dosierfenster der Software SCA 20 erfolgen. Der Tropfen kann mit der gewünschten Größe (Volumen) dosiert werden [10].

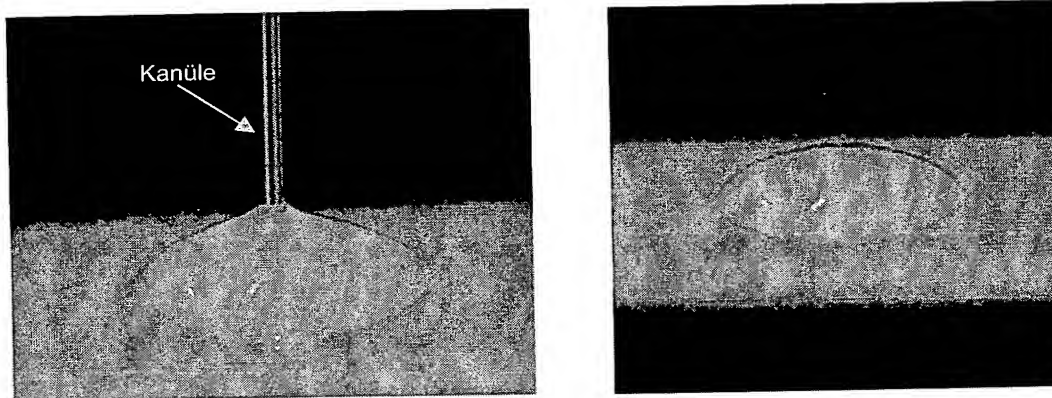


Bild 17: *Liegende - Tropfen - Methode (Sessile Drop) zur Bestimmung des Randwinkels*

*links: dynamische Randwinkelmessung,
rechts: statische Randwinkelmessung*

Mit dieser Methode werden mit Hilfe der Software SCA 20 folgende Messwerte erfasst werden:

- statischer und dynamischer Kontaktwinkel:
 - Tangenten - Methode → legt eine Tangente an den Tropfen
 - Young - Laplace - Methode → aus dem Kontur des Tropfens wird der Kontaktwinkel berechnet
- Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mittels Young - Laplace - Gleichung

Beispiel

Der Randwinkel zwischen des Wassertropfens und PBT. Mit Hilfe der Tangenten - Methode werden linker und rechter Randwinkel gemessen. Mittels der Software SCA 20 wird ein Mittelwert berechnet.

Testflüssigkeit	Randwinkel (links)		Randwinkel (rechts)		Randwinkel (Mittelwert)	
	Vorrück-	Rückzug-	Vorrück-	Rückzug-	Vorrück-	Rückzug-
Wasser	$81,9 \pm 0,3$	$43,9 \pm 1,5$	$82,3 \pm 0,7$	$36,3 \pm 1,2$	$82,1 \pm 0,5$	$40,1 \pm 1,1$

Tabelle 9: Randwinkel eines Wassertropfens auf PBT Probe, Tangenten - Methode

2.2.4 Steighöhenverfahren

Die Methode erlaubt, die Oberflächenspannung von Festkörper zu charakterisieren. Es können Oberflächeninhomogenitäten eines Festkörpers über eine gewisse Länge analysiert werden.

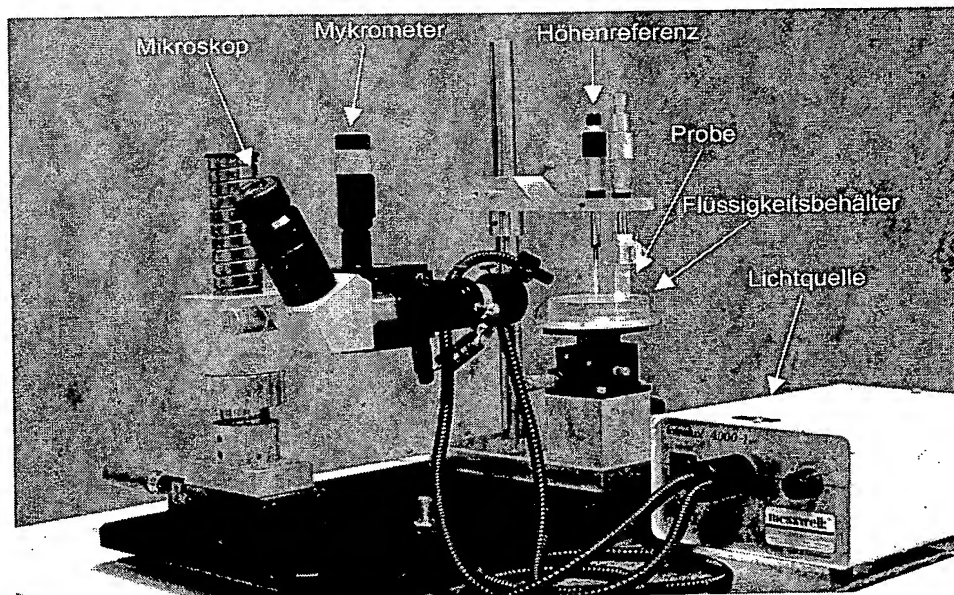


Bild 18: Steighöhenmessgerät

Mit dieser Methode wird die benetzte Oberfläche, im speziellen Fall die benetzte Höhe und der Benetzungsrandwinkel, über formale Beziehungen aus der Steighöhe bestimmt.

Beim Steighöhenverfahren wird der Festkörper in Plattenform senkrecht in eine Flüssigkeit eingetaucht. Dabei bildet sich ein ansteigender (oder bei fehlender Benetzung auch abfallender) Meniskus aus. Die Höhe der Oberfläche der Messflüssigkeit wird mittels einer

sich spiegelnden Spitze gemessen. Sie ergibt sich als Mitte zwischen der Spitze und deren Spiegelung in der Flüssigkeit.

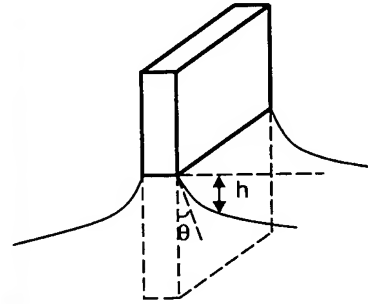
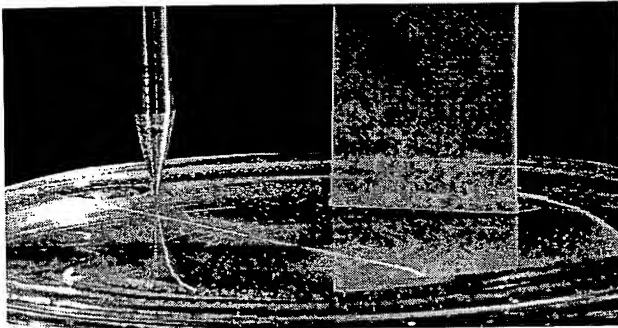


Bild 19: Methode zur Bestimmung des Randwinkels, Steighöhenverfahren

Die Probe wird mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit in die Flüssigkeit eingetaucht. Beim Eintauchen des Plättchens aus dem zu messenden Substrat bildet sich der Vorrückwinkel. Wird die Probe herausgezogen bildet sich der Rückzugwinkel. Als die Steighöhe wird die Höhe abgelesen, die sich einstellt, wenn der Vorschub gestoppt wurde und keine neuen Bereiche benetzt werden [14].

Die **Steighöhe** wird optisch bestimmt und daraus der Randwinkel θ berechnet:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\rho \cdot g \cdot h^2}{2 \cdot \sigma_l} \quad (12)$$

mit	ρ	- Dichte der Testflüssigkeit	[g/cm ³]
	σ_l	- Oberflächenspannung der Testflüssigkeit	[mN/m]
	g	- Erdbeschleunigung	[m/s ²]
	h	- Steighöhe an der Platte	[mm]

Beispiel

Mit dem Steighöhenverfahren wurde der Randwinkel, der beim Eintauchen der PBT Probe in die Flüssigkeit (Wasser) bzw. beim Herausziehen entsteht, aus der Steighöhe an der Platte berechnet.

Wasser	ρ [g/cm ³]	σ_l [mN/m]	h [mm]	$\sin \theta$	θ [Grad]
Vorrücken	0,9972	71,9	0,4023	0,9890	81,5
Rückziehen	0,9972	71,9	1,4014	0,8664	60,1

Tabelle 10: Randwinkel (Vorrück- und Rückzugwinkel) nach Steighöhenverfahren berechnet

3 Auswertung der Oberflächenspannung von festen Kunststoffen

Die Oberflächenspannung von Festkörper kann ebenso wenig direkt gemessen werden wie die Grenzflächenspannung, somit ergeben sich in der Young'schen Gleichung 2 unbekannte Terme. Diese können durch Verwenden von 2 oder mehreren Messungen mit unterschiedlichen Messflüssigkeiten bestimmt werden. Voraussetzung ist, dass die Flüssigkeiten auf dem Substrat definierte Randwinkel bilden.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Zustandsgleichungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Grenzflächenspannung eliminiert wurde. Sie enthalten die Festkörperoberflächenspannung, die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit und den Randwinkel. Grundsätzlich gilt, dass Oberflächenspannungen von Festkörpern höchstens auf die Stelle vor dem Komma einigermaßen sicher gemessen werden können. Die Zustandsgleichungen existieren nicht in expliziter Form d.h. sie sind nicht nach der Festkörperoberflächenspannung aufgelöst.

Bei den Nebenvalenzkräften in Kunststoffen ist zwischen polaren und dispersiven Kräften zu unterscheiden. Während für viele Messungen der Gesamtwert für die Oberflächenspannung genügt, kann es sinnvoll sein, wenn die Oberfläche speziell behandelt z.B. mit polaren Gruppen versehen wird, zwischen beiden Arten zu unterscheiden.

Eine Aufspaltung der Oberflächenspannung in polare und disperse Anteile nahmen erstmals Owens und Wendt vor:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (13)$$

mit	σ^d	- dispersiver Oberflächenspannungsanteil	[mN/m]
	σ^p	- polarer Oberflächenspannungsanteil	[mN/m]

Mittels der Gleichung von **Fowkes** [11]

$$(1 + \cos \theta) \sigma_l = 2(\sigma_s^d \sigma_l^d)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

kann der disperse Anteil der Festkörperoberflächenspannung σ_s^d bei Verwendung einer Testflüssigkeit mit bekanntem dispersiven und polaren Anteil der Oberflächenspannung ermittelt werden. Zur Bestimmung der dispersiven und polaren Anteile der Festkörperoberflächenspannung nach den Methoden des geometrischen (19) oder harmonischen (20) Mittels sind mindestens zwei Testflüssigkeiten erforderlich, womit das Gleichungssystem nach σ_s^d und σ_s^p gelöst werden kann. Voraussetzung ist, dass eine der beiden Testflüssigkeiten einen polaren Anteil aufweist.

Wählt man eine der Testflüssigkeit mit nur dispersivem Oberflächenspannungsanteil,

$$\sigma_{11} = \sigma_{11}^d \quad \sigma_{12} = \sigma_{12}^d + \sigma_{12}^p \quad (15)$$

so ergeben sich die Oberflächenspannungsanteile des Festkörpers nach der Gleichung des geometrischen Mittel zu

$$\sigma_s^d = \frac{\sigma_{11}^2 (1 + \cos \theta_1)^2}{4\sigma_{11}^d} \quad (16)$$

$$\sigma_s^p = \frac{1}{4\sigma_{12}^p} [\sigma_{12} (1 + \cos \theta_2) - 2\sqrt{\sigma_{12}^d \sigma_s^d}]^2 \quad (17)$$

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörper werden verschieden Verfahren verwendet.

3.1 Verfahren nach Neumann

Neumann stellte eine Zustandgleichung auf, mit der die Oberflächenspannung von Festkörpern durch Messen des Randwinkels mit einer einzigen definierten Flüssigkeit bestimmt werden kann. Bei Verwendung mehrerer Testflüssigkeiten kann das arithmetische Mittel gebildet werden.

1. Zustandgleichung nach Neumann

$$\cos \theta = \frac{(0,015\sigma_s - 2)\sqrt{\sigma_s\sigma_l}}{\sigma_l(0,015\sqrt{\sigma_l\sigma_s} - 1)} \quad (18)$$

mit	θ	- Randwinkel	[Grad]
	σ_s	- Oberflächenspannung von Festkörper	[mN/m]
	σ_l	- Oberflächenspannung von Flüssigkeit	[mN/m]

Aufgrund mathematischer Gründe (Polstelle im Nenner) hat Neumann eine neue Formel zur Berechnung der Oberflächenspannung aufgestellt.

2. Zustandgleichung nach Neumann

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\sigma_s}{\sigma_l}} \cdot e^{-\beta(\sigma_l - \sigma_s)^2} \quad (19)$$

mit	β	- Konstante: 0,0001247	[m ² /mJ] ²
-----	---------	------------------------	-----------------------------------

Die Auswerteverfahren nach Neumann treffen keine Unterteilung nach dispersiven und polaren Anteilen [1, 11].

3.2 Verfahren nach Owens und Wendt

Owens und Wendt stellten die „Gleichung des geometrischen Mittel“ auf:

$$\sigma_l(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\sigma_l^d \sigma_s^d} + \sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p}) \quad (20)$$

mit σ^d - dispersiver Oberflächenspannungsanteil
 σ^p - polarer Oberflächenspannungsanteil

Mit der Gleichung aus Randwinkelmessungen an Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche fester Polymere werden sowohl die gesamte Oberflächenspannung des Festkörpers als auch die polare und disperse Anteile bestimmt [5, 15].

Für die Auswertung sind mindestens zwei Flüssigkeiten notwendig.

3.3 Verfahren nach Wu

Im Gegensatz zu Owens und Wendt geht Wu von der sogenannten „Gleichung des harmonischen Mittels“ aus [2]:

$$\sigma_l(1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\sigma_l^d \sigma_s^d}{\sigma_l^d + \sigma_s^d} + \frac{\sigma_l^p \sigma_s^p}{\sigma_l^p + \sigma_s^p} \right) \quad (21)$$

Es ist auch hier zur Ermittlung der Oberflächenspannung notwendig, die Messung mit mindestens zwei Testflüssigkeiten durchzuführen. Dadurch erhält man wie bei der Auswertung nach Owens und Wendt außer der gesamten Oberflächenspannung des Festkörpers seine dispersiven und polaren Oberflächenspannungsanteile [2, 15].

4 Praktische Oberflächenspannungs-Messungen

4.1 Flüssigkeiten (Prüfflüssigkeiten)

Die Oberflächenspannung von Wasser und Ethanol wurde mit den oben aufgeführten Messmethoden durchgeführt. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

In Tabelle 11 sind die Oberflächenspannungswerte von Wasser und Ethanol, an LKT gemessen, aufgeführt.

Flüssigkeit	Oberflächenspannung [mN/m]				
	Ring (1)	Wilhelmy - Plättchen	Hängender Tropfen	Lamelle	Stempel
Wasser	$69,3 \pm 0,1$	$72,4 \pm 0,1$	$71,2 \pm 1,0$	$69,5 \pm 1,5$	$71,1 \pm 0,2$
Ethanol	$21,2 \pm 0,1$	$22,9 \pm 0,1$	$22,2 \pm 0,4$	$22,7 \pm 0,5$	$22,0 \pm 0,1$

Tabelle 11: Oberflächenspannung von Wasser und Ethanol
(1) mit dem Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan

4.2 Festkörper (verschiedene Auswerteverfahren)

Zur Messung der Oberflächenspannung von PBT werden Vorrück- und Rückzugwinkel ausgewertet. Die Messung wird mit Wasser ($\sigma_i = 71,4$ mN/m) und Formamid ($\sigma_i = 58,2$ mN/m) mittels dem Goniometer und dem Kontaktwinkelmessgerät OCA20 durchgeführt, während beim Steighöhenverfahren zusätzlich noch Ethylenglycol ($\sigma_i = 48,0$ mN/m) verwendet wird.

Die Tabelle 12 stellt die Ergebnisse zusammen:

	Auswertung	Oberflächenspannung [mN/m]	
		Vorrückwinkel	Rückzugwinkel
Goniometer	Neumann II	$38,4 \pm 1,62$	$54,5 \pm 5,7$
	Owens/Wendt	33,4 d: 22,5 p: 15,2	57,3 d: 14,6 p: 42,7
	Wu	37,3 d: 17,8 p: 19,5	58,7 d: 20,8 p: 37,9
Kontaktwinkelmessgerät OCA 20	Neumann II	$33,9 \pm 0,21$	$55,5 \pm 3,4$
	Owens/Wendt	29,6 d: 21,9 p: 7,8	56,8 d: 21,1 p: 35,6
	Wu	32,6 d: 19,1 p: 13,6	59,3 d: 24,8 p: 34,5
Steighöhenverfahren	Neumann II	$34,4 \pm 1,5$	$45,8 \pm 2,4$
	Owens/Wendt	$30,4 \pm 0,9$ d: $22,5 \pm 0,8$ p: $7,8 \pm 0,4$	$41,5 \pm 0,9$ d: $17,7 \pm 0,5$ p: $23,9 \pm 0,7$
	Wu	$31,5 \pm 0,5$ d: $16,4 \pm 0,4$ p: $15,1 \pm 0,3$	46,6 d: 22,6 p: 24,0

Tabelle 12: Oberflächenspannung (Vorrück- und Rückzugwinkel von PBT
d: dispersiver Anteil, p: polarer Anteil

Der Randwinkel wird mittels dynamischer Messung bestimmt.

Es ist zu berücksichtigen, dass bei Auswertung nach Owens/Wendt und Wu bei Messung mit 2 Testflüssigkeiten keine Standardabweichung berechnet wird. Um eine Standardabweichung berechnen zu können, sollten die Messungen mit mindestens drei Flüssigkeiten durchgeführt werden.

4.3 Reaktionsharze im flüssigen und festen Zustand

Es wurden Epoxid- und UP - Harze (Harz + Härter) in flüssigen und festen (ausgehärteten) Zustand gemessen. Der flüssige Zustand wurde mit der Ringabreiß-, dem Wilhelmy - Plättchen, der Stempel- und der Lamellen- Methoden gemessen. Die Oberflächenspannung der Harze im festen Zustand wurde aus dem Randwinkel berechnet, der mit der Tangenten - Methode gemessen wird. Die Messungen wurden mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA20 durchgeführt.

Bild 20 stellt die Oberflächenspannung von beiden Harzen in flüssigen und festen Zustand zusammen:

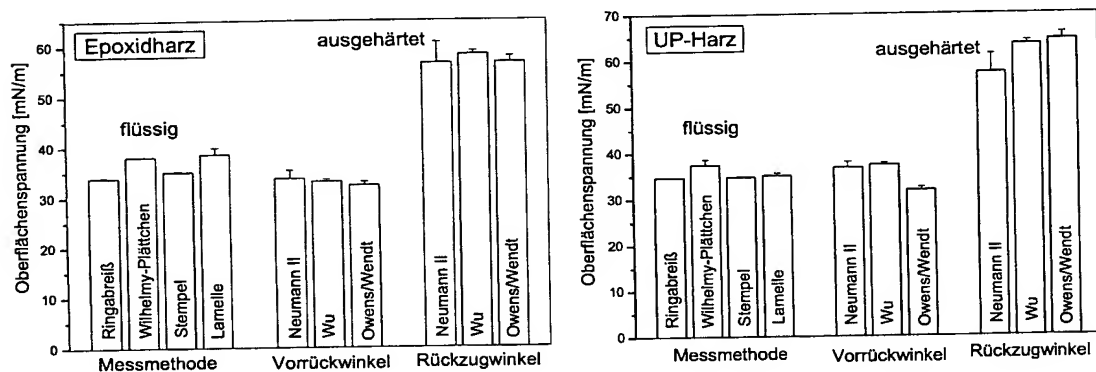


Bild 20: Oberflächenspannung von Harzen (Harz + Härter) im flüssigen und festen, ausgehärteten Zustand

links: Epoxidharz

rechts: UP-Harz

Die Oberflächenspannung von Harzen im flüssigen Zustand entspricht der Oberflächenspannung von Harzen in festen Zustand, die nach Vorrückwinkel berechnet wird.

4.4 Thermoplaste im festen und schmelzflüssigen Zustand

Es wurde die Oberflächenspannung von PBT in Abhängigkeit der Temperatur gemessen.

Die Messung des Festkörpers (bis 150°C) wurde mit der dynamischen liegenden Tropfen Methode durchgeführt. Es wurden die dynamischen Vorrück- und Rückzugwinkel gemessen. Die Oberflächenspannung wurde nach der 2. Neumann Gleichung ausgewertet.

Testflüssigkeiten: Wasser, Formamid, Glyzerin, Thiodiglycol

Die Messungen von PBT - Schmelzen (205°C - 235°C) wurden mit der Stempel Methode erreicht. Die Dichtewerte von Schmelzen in Abhängigkeit der Temperatur wurden aus MVR - Messungen ermittelt.

Die Untersuchung fand in der temperierten Messzelle unter Stickstoffatmosphäre statt.

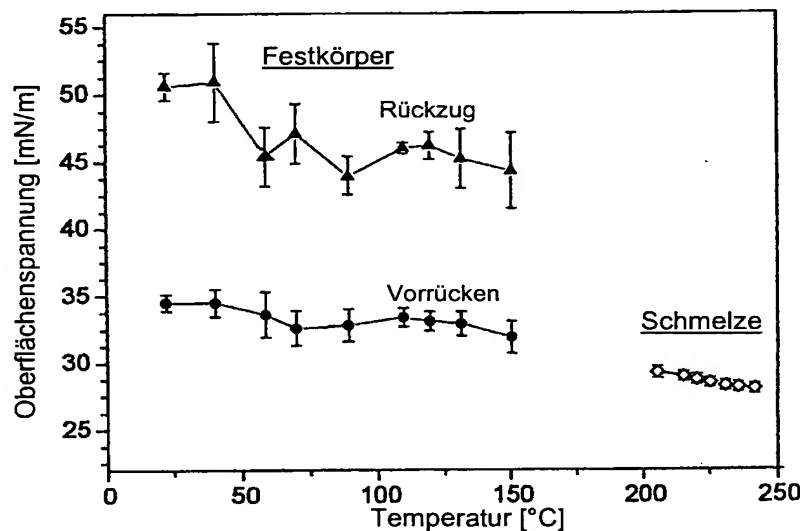


Bild 21: Oberflächenspannung von PBT im festen und schmelzflüssigen Zustand in der Abhängigkeit von der Temperatur

5 Praktische Anwendungen

5.1 Reaktionsharze im festen und flüssigen Zustand

Die Harze wechseln nach dem Aushärten ihren physikalischen Zustand von flüssig in fest. Die Oberflächenspannung der flüssigen Harz/Härter - Mischung wird durch die Oberflächenspannung des reinen Harzes bestimmt, da bei den meisten Harzen (Polyesterharz, Methacrylatharz) die Härteranteile so gering sind, dass sie kaum eine Wirkung auf die Oberflächenspannung haben. Bei Epoxidharzen ist der Härteranteil deutlich größer und die Ober-

flächenspannung des Harz/Härter - Gemischs lässt sich aus der linearen Mischungsgeraden, deren Endprodukte durch die beiden reinen Komponenten gegeben sind, abschätzen, Bild 22.

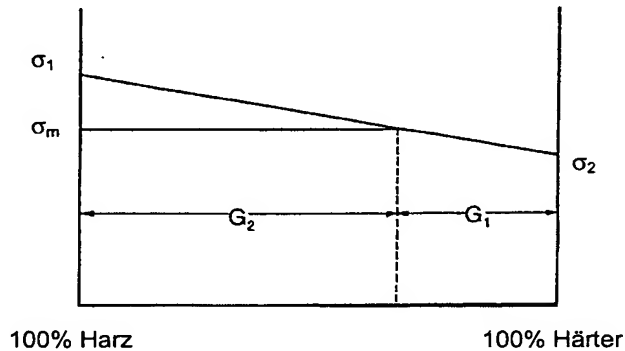


Bild 22: Mischungsgerade zur Bestimmung der Oberflächenspannung eines Harz/Härter - Gemischs

Harzsystem	flüssig			fest	
	σ_l Harz [mN/m]	σ_l Härter [mN/m]	σ_l Harz/Härter [mN/m]	σ_{sv} Vor- rück [mN/m]	σ_{sr} Rückzug [mN/m]
Stickstoffmodifiziertes Epoxidharz/aliphatisches Polyamin	47,2	40,8	45,7	41,3	47,7
Standardpolyesterharz II MEKP/CO	34,7	36,1	34,6	34,3	45,1
Standardpolyesterharz III MEKP/CO	35,3	36,1	34,7	34,3	47,5
Standardpolyesterharz IV MEKP/CO	35,5	36,1	34,9	36,6	47,7
Alkalibeständiges Polyesterharz/MEKP/CC	35,2	36,1	34,8	34,7	46,7
Methacrylatharz/BP	25,8	-	27,4	31,9	38,4

Tabelle 13: Oberflächenspannungen vor Harzsystemen vor und nach der Polymerisation

Prüfflüssigkeiten: Formamid, Ethylenglycol

Nach der Gleichung (5) zur Bestimmung der Kohäsionsarbeit wird vorausgesetzt, dass die Oberflächenspannung fester und flüssiger Stoffe gleich ist. Tabelle 13 gibt Oberflächenspannungen für einige Harzsysteme vor und nach dem Aushärten wieder. Die Oberflächenspannungen der Harz/Härterssysteme in flüssigem Zustand stimmen mit den Festkörper - Oberflächenspannungen, die aus dem Vorzugswinkel bestimmt sind, nahezu überein. Bei den Harzen mit größerem Harzanteil stellt sich ein mittlerer Wert ein [16].

5.2 Gleitreibungsverhalten

Die Gleitreibungszahl μ setzt sich aus einer adhäsiven μ_{ad} und einer deformativen μ_{def} Komponente zusammen

$$\mu = \mu_{ad} + \mu_{def} \quad (22)$$

Die adhäsive Komponente wird durch die Adhäsionskräfte zwischen den Reibungspartnern bestimmt, während die deformative Komponente im wesentlichen durch die Rauheit beeinflusst wird. Modellhaft kann man sich vorstellen, dass eine einzelne Rauheitsspitze des Metallpartners in die Oberfläche des Polymeren deformierend eindringt, Bild 23.

Exemplarisch wird an einem ursprünglich rechtwinkligen Volumenelement (1) die Deformation verdeutlicht. Zunächst wird das Volumenelement am Beginn der vorausseilenden Bugwelle durch Scherkräfte verformt (2). In der Bugwellenmitte ist das Element senkrecht zur Oberfläche gedehnt (3). Dann erfährt es wieder eine Winkelverformung in der zur Position (2) umgekehrten Richtung (4).

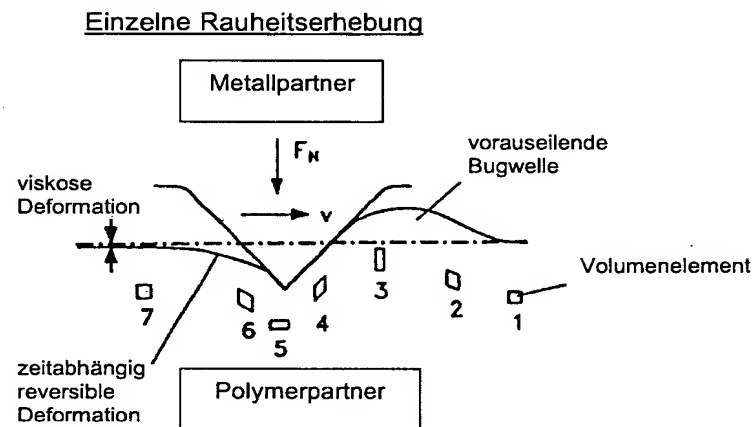


Bild 23: Modellvorstellung für die Deformation durch eine tangential bewegte, harte Rauheitsspitze (nach Erhard)

Unter der Rauheitsspitze wird das Volumen gestaucht (5), und über der Position (6) geht das betrachtete Volumenelement schließlich mehr oder weniger in seine ursprüngliche Form zurück (7). Aus dieser modellhaften Vorstellung ist zu erkennen, dass das Verformungsverhalten des Polymeren eine große Rolle spielt.

Bei der Beurteilung der Abhängigkeit der Gleitreibungszahl von der Oberflächenrauheit wird daher zwischen Werkstoffen mit hoher Streckgrenze, d.h. geringer nichtelastischer Verformung, und Werkstoffen mit niedriger Streckgrenze d.h. größer nichtelastischen Verformung,

unterschieden. Bei geringer Oberflächenrauheit überwiegen die adhäsiven Kontakte, die mit zunehmender Oberflächenrauheit wegen der weniger werdenden Auflagepunkte abnehmen. Umgekehrt nimmt mit zunehmender Oberflächenrauheit die Deformation und damit der deformative Reibungsanteil zu, Bild 24.

Da nichtelastische Verformungsanteile bei den Polymeren mit niedriger Streckgrenze größer sind, ist der deformative Verformungsanteil stärker von der Oberflächenrauheit abhängig. Das führt dazu, dass bei Polymeren mit hoher Streckgrenze die Gesamtgleitreibungszahl mit zunehmender Oberflächenrauheit, abnimmt, während sie bei Polymeren mit niedriger Streckgrenze ein Minimum durchläuft.

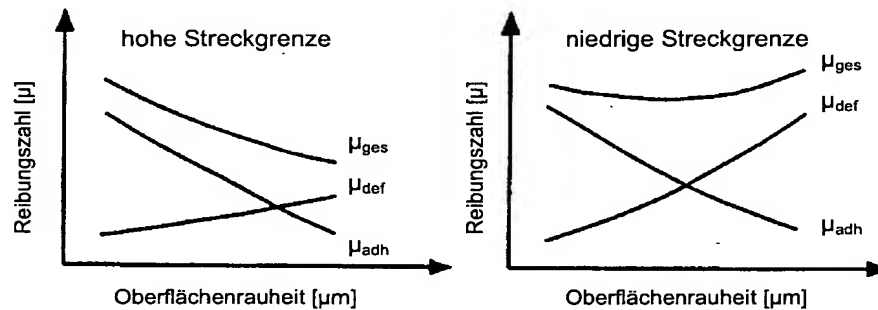


Bild 24: Adhäsive und deformative Anteile der Gleitreibungszahl in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit, schematisch (nach Erhard)

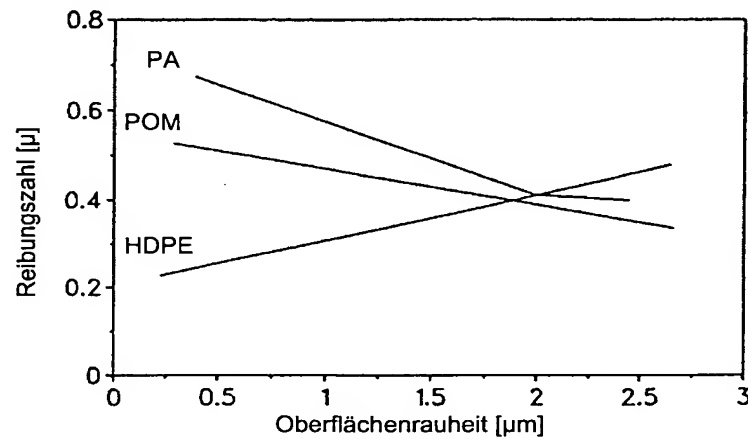
links: Werkstoffe mit hoher Streckgrenze

rechts: Werkstoffe mit niedriger Streckgrenze

Das bedeutet, dass bei einer niedrigen Oberflächenrauheit die polaren Gruppen eines Polymeren sehr viel stärker adhäsive Bindungen zu dem polaren Stahl ausbilden. Das heißt, je polarer ein Polymer ist, umso höher ist die Gleitreibungszahl bei geringer Oberflächenrauheit. Nimmt die Oberflächenrauheit dagegen zu, erweist sich der Werkstoff mit der geringsten nichtelastischen Verformungskomponente und der gleichzeitig höchsten Streckgrenze als der Werkstoff mit der niedrigsten Reibungszahl. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der Verschleiß hiervon unabhängig ist und dass Polyamid bei einer Oberflächenrauheit von $2,5 \mu\text{m}$ das günstigste Verschleißverhalten aufweist, Bild 25.

Eine ähnliche Wirkung kann die Zugabe eines polaren Schmieröls bewirken. Bei unpolaren Kunststoffen führt die Zugabe von Schmieröl gegenüber einer technisch trockenen Reibung zu einer erhöhten Reibungszahl, während bei rauerem Stahlpartnern die Reibungszahl aufgrund der Schmiereffekte reduziert wird. Umgekehrt wird bei einem stark polaren Kunststoff die Reibungszahl durch Zugabe eines Öls bei überwiegend adhäsiver Reibung reduziert, während sie bei deformativer Reibung z.T. sogar zunimmt. Daraus ist zu folgen, dass bei

sehr glatten Reibpartnern und unpolaren Polymeren ein unpolares Schmiermittel vorteilhaft ist, während bei stark polaren Polymeren ein polares Öl vorteilhaft sein kann, Bild 26, 27.



	σ^p [mN/m]	σ [mN/m]	E [N/mm ²]	σ_s [mN/m]
HDPE	0,1	34,6	1280	29
POM	6,1	42,1	3210	60
PA	10,7	47,5	1900	57

Bild 25: Verlauf der Reibungszahl in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit für verschiedene Kunststoff/Stahl-Paarungen,

Stift/Scheibe-Apparatur, $\bar{p} = 1 \text{ N/mm}^2$, $\bar{v} = 0,5 \text{ m/s}$

techn. trocken, Raumtemperatur

σ^p - polarer Anteil der Oberflächenspannung (σ), E - E-Modul, σ_s - Streckspannung

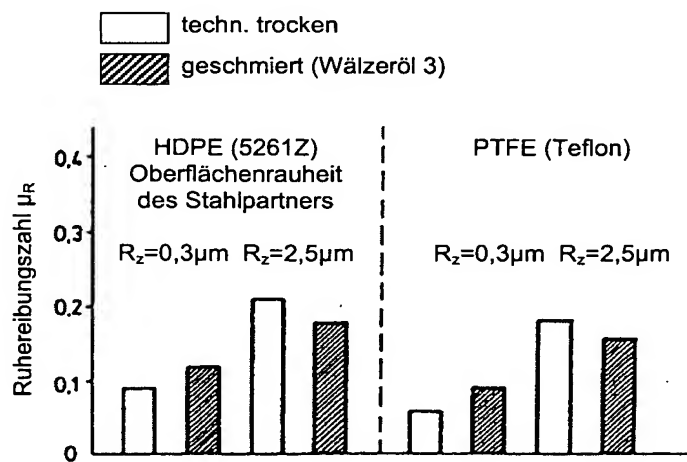


Bild 26: Reibungszahlen der Ruhe von unpolaren Kunststoffen gegen Stahl 100 Cr 6. $p = 0,29 \text{ N/mm}^2$,

techn. trocken und geschmiert mit Wälzeröl 3

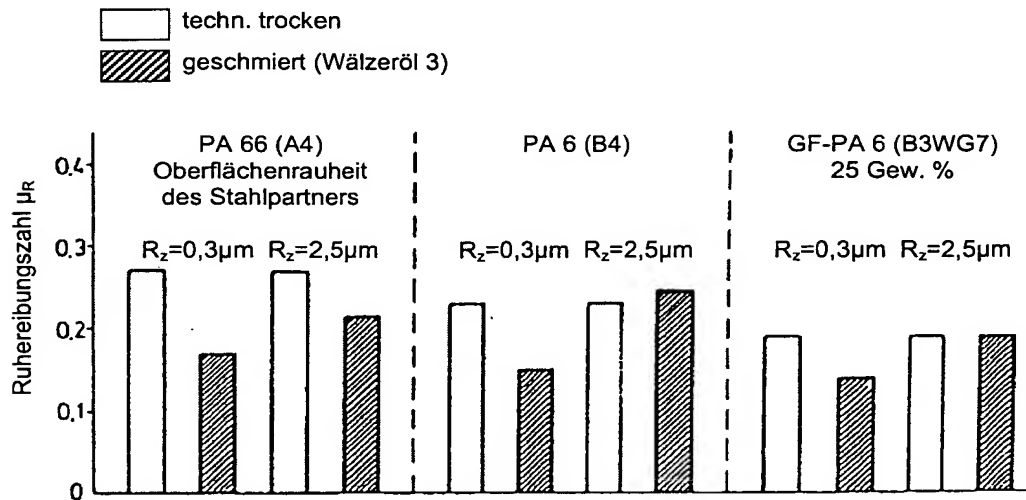


Bild 27: Reibungszahlen der Ruhe von stark polaren Kunststoffen gegen Stahl 100 Cr 6.
 $p = 0,29 \text{ N/mm}^2$,
 techn. trocken und geschmiert mit Wälzeröl 3

Bei überwiegend adhäsiven Reibbedingungen ist daher die Gleitreibungszahl stark von der Adhäsionsarbeit abhängig, Bild 28. Bei der Reibung von Kunststoffen auf Kunststoffen ist wegen des niedrigen E-Moduls der deformative Reibungsanteil von vornherein gering. Die **Gleitreibungszahl** wird weitgehend durch die Adhäsionsarbeit W_a bestimmt:

$$\mu = 0,12 + 4,8 \cdot 10^{-6} e^{0,13 \cdot W_a} \quad (23)$$

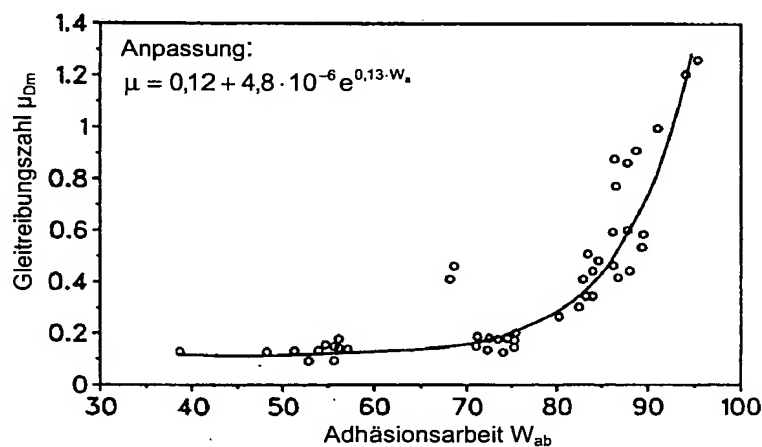


Bild 28: Gleitreibungszahl μ_{Dm} als Funktion der Adhäsionsarbeit W_a verschiedener Kunststoff/Kunststoff-Paarungen und empirische Anpassung

Bei einer Fülle von Kunststoffen wurden verschiedene Kunststoff/ Kunststoffpaarungen untersucht und die Gleitreibungszahl über der Adhäsionsarbeit aufgetragen. Dabei ergibt sich ein typischer Verlauf, der durch eine e-Funktion gut angenähert werden kann. Die Gleitreibungszahl bei der Reibung Kunststoff gegen Kunststoff kann daher mit ausreichender Genauigkeit aus den Oberflächenspannungen der einzelnen Partner vorher berechnet werden [17].

5.3 Lack und Kunststoff

Beim Trennen von adhäsiven Verbindungen wird dann ein Maximum an Energie gewonnen, wenn beide Partner eine Weitergehend gleiche Oberflächenspannung aufweisen. Dieses gilt besonders für die polaren Anteile der Oberflächenspannung. Das heißt, eine optimale Haftung sollte erreicht werden, wenn die aufzuwendende Energie der Grenzflächenspannung möglichst gering ist, was der Fall ist, wenn die polaren Oberflächenspannungsanteile beider Haftpartner gleich bzw. ihr Verhältnis gleich 1 ist. Bild 29 zeigt dies exemplarisch für einen Alkyd-Harzlack und einen Akrylat-Harzlack [18].

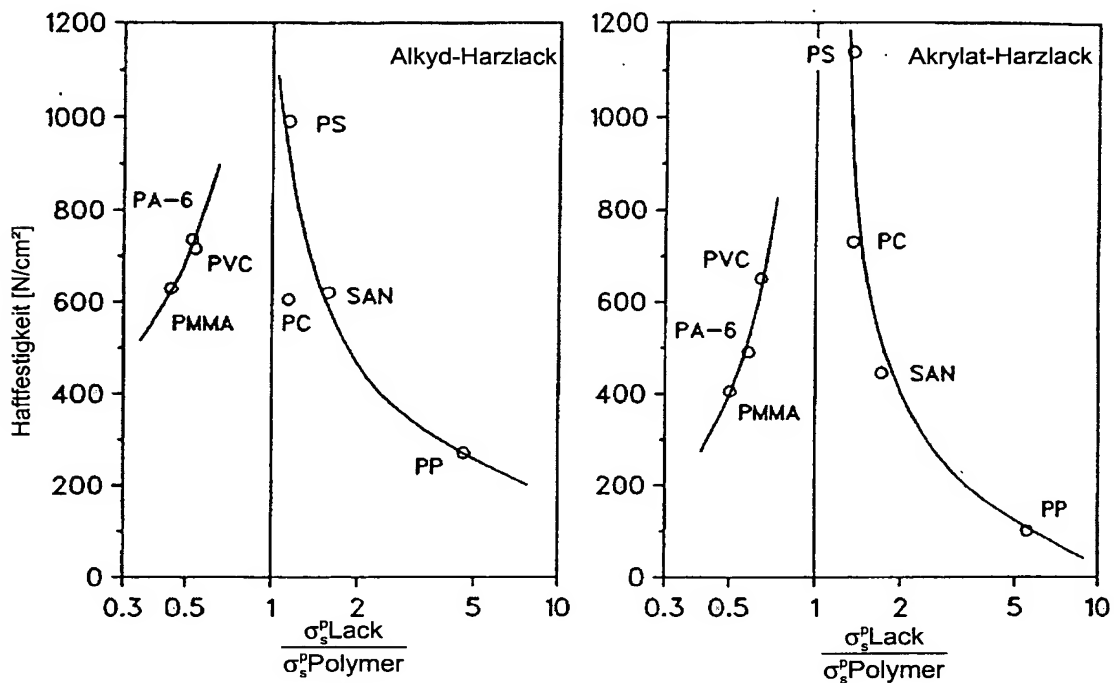


Bild 29: Haftfestigkeit als Funktion der polaren Oberflächenspannungsanteile beim Alkyd-Harzlack 1 und beim Akrylat-Harzlack

5.4 Wandernder Tropfen

Flüssigkeitstropfen können unter dem Einfluss eines Temperaturgradienten in einer Richtung auf einer ebenen Unterlage wandern. Die Bewegung verläuft hierbei von der wärmeren Zone zur kälteren.

Wird ein symmetrischer Tropfen gleichmäßig von der Unterseite her erwärmt, so nimmt der Randwinkel unter Beibehaltung der Symmetrie ab, wird er abgekühlt, so nimmt der Randwinkel zu und es kann bei Überschreiten eines kritischen Randwinkels θ_{krit} zu einem Auseinanderfließen des Tropfens kommen. Dieses Verhalten beruht auf der veränderten Oberflächenspannung, die mit der Temperatur abnimmt, und der Strömung von den wärmeren zu den kälteren Bereichen innerhalb des Tropfens, die zu einer Zirkulation führt, solange sich kein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Liegt ein Temperaturgradient entlang der Unterlage vor, so wird sich aufgrund dieser Effekte ein unsymmetrisches Tropfen ausbilden, Bild 30. Die größere Oberflächenspannung des Flüssigkeitstropfens und der Drehsinn der Zirkulation vergrößern den Randwinkel θ_k im kalten Bereich der Unterlage, während der Randwinkel θ_w im warmen Bereich abnimmt. Wird im kalten Bereich der kritische Randwinkel θ_{krit} überschritten, so beginnt der Tropfen an dieser Stelle auszufließen. Wird die warme Begrenzungslinie nachgezogen, so bewegt sich der Tropfen wegen der Zirkulation gleichsam rollend in die Kälte.

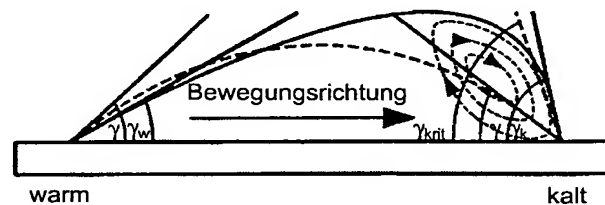


Bild 30: Verformung eines ursprünglich symmetrischen Tropfens (Randwinkel θ) aufgrund eines Temperaturgradienten in der Unterlage

θ_w	θ_k	Randwinkel der wärmeren und kälteren Tropfenzone
θ_{krit}		kritischer Randwinkel

5.5 Kommunizierende Luftblase

Es werden eine kleine und große Luftblase (bzw. Seifenblase) miteinander verbunden. Zunächst sei die Verbindung geschlossen, die Blasen behalten ihre Größe bei. Nun wird die Verbindung geöffnet, man kann beobachten, dass die große Blase vergrößert, und kleine verkleinert wird.

Beispiel

Die eine Kugel hat den doppelt so großen Radius wie die andere. Wenn das Volumen der großen Kugel um 10 % zunimmt, um wie viel % nimmt dann das Volumen der kleinen Kugel ab, bzw. um wie viel % nimmt die Oberfläche der großen Kugel zu und die Oberfläche der kleinen Kugel ab. Warum verschwindet die kleinere Kugel?

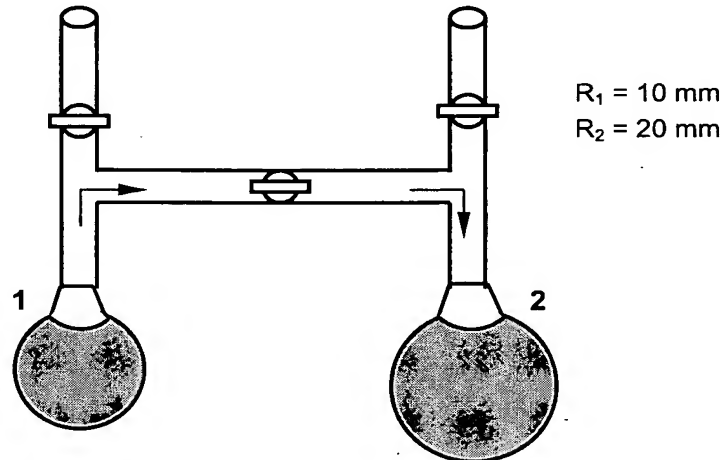


Bild 31: Kommunizierende Luftblasen

Das Volumen und die Oberfläche der Kugel werden nach den folgenden Formeln berechnet:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (24)$$

$$O = 4 \pi R^2 \quad (25)$$

mit	V	- Volumen der Kugel	[mm ³]
	O	- Oberfläche der Kugel	[mm ²]
	R	- Radius der Kugel	[mm]

Wenn das Volumen der großen Kugel um 10 % vergrößert wird, vergrößert sich ihre Oberfläche um 329,6 mm² (+6,6 %). Gleichzeitig verkleinert sich die Oberfläche der kleinen Kugel um 826,4 mm² (-65,8 %), d.h. die Summe der Oberflächen beider Kugel verkleinert sich insgesamt um 496,8 mm² (-7,9 %) und bei gleicher Oberflächenspannung dementsprechend auch die potentielle Energie (1). Dementsprechend ist es energetisch günstig, wenn die kleinere Kugel verschwindet, weil beim Verkleinern der kleineren Kugel mehr Oberfläche verschwindet als beim korrespondierenden Vergrößern der großen Kugel entsteht.

6 Literatur

- [1] Neumann, A.W.
Kwok, D.Y. Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation
Advances in Colloid and Interface Science 81 (1999), S. 167-249
- [2] Wu, S. Polymer Interface and Adhesion
Marcel Dekker, Inc., New York, 1996
- [3] Salmang, H.
Scholze, H. Keramik
Springer Verlag, Berlin, 1982
- [4] Krüger, R. Haftungsbestimmende Einflußgrößen beim Lackieren und Kleben von
Thermoplasten, Diss. RWTH Aachen
Fakultät für Maschinenwesen, 1980
- [5] Owens, D.K.
Wendt, R.C. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers
J. Applied Science 13 (1969) S. 1741/47
- [6] N.N. DIN 53914: Prüfung von Tensiden. Bestimmung der Oberflächenspannung
Juli 1997
- [7] Harkins, D
Jordan, H.F. A Method for the Determination of Surface and Interfacial Tension from the
Maximum Pull on a Ring
J. American Chemical Society 2 (1930) S. 1751/72
- [8] Zuidema, H.H.
Waters, G.W. Ring Method for the Determination of Interfacial Tension
J. Industrial and Engineering Chemistry 13 (1941) 5 S. 312/13
- [9] Fox, H.W.
Chrisman, C.H. The Ring Method of Measuring Surface Tension for Liquids of high Density
and low Surface Tension
J. Physical Chemistry 56 (1952) S. 284/88
- [10] N.N. Betriebsanleitung DataPhysics OCA-Serie
- [11] Neumann, A.W.
Spelt, J.K. Applied Surface Thermodynamics
Marcel Dekker, Inc., New York, 1996
- [12] Kolb, R.
Ehrenstein, G.W. Bestimmung der Einflussgrößen auf die Oberflächenspannung
thermoplastischer Polymeren
Interner Bericht, Lehrstuhl für Kunststofftechnik
Universität Erlangen-Nürnberg, 2002
- [13] Lechner, H. Die Kontaktwinkelmessung: Ein Verfahren zur Bestimmung der freien
Grenzflächenenergie von Festkörper
Krüss GmbH, 1993
- [14] Motzet, S.
Stampfer, S.
Ehrenstein, G.W. Bestimmung der Oberflächenspannung von Kunststoffen mit dem
Steighöhenverfahren
Studienarbeit, Lehrstuhl für Kunststofftechnik,
Universität Erlangen-Nürnberg, 1999

- [15] Brinkmann, S Verbesserte Vorhersage der Verbundfestigkeit von 2-Komponenten –
Spritzgießbauteilen, Diss. RWTH Aachen
Institut für Kunststoffverarbeitung, 1996
- [16] Ehrenstein, G.W. Grenzflächenenergetische Vorgänge und Eigenspannungszustände in
glasfaserverstärkten Kunststoffen
Diss. TH Hannover, 1968
- [17] Erhard, G. Zum Reibungs- und Verschleißverhalten von Polymerwerkstoffen
Diss. Universität Karlsruhe, 1980
- [18] Potente, H.
Krüger, R. Bedeutung polarer und disperser Oberflächenspannungsanteile von
Plastomeren und Beschichtungsstoffen für die Haftfestigkeit von Verbund-
systemen
Z. Farbe und Lack 2 (1978) S. 72/74
- [19] Wulf, M.
Michel, S.
Jenschke, W.
Uhlmann, P.
Grundke, K A new Method for the simultaneous Determination of Surface Tension and
Density of Polymer Melts
J. Physical Chemistry 1 (1999) S. 3899/903

7 Anhang

7.1 Korrekturfaktor nach Harkins und Jordan [7]

R/r	R ² /r=30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
0,30	1,0120	1,0180	1,0240	1,0290	1,0340	1,0380	1,0420	1,0460	1,0490	1,0520	1,0340									
0,31	1,0060	1,0130	1,0180	1,0240	1,0280	1,0330	1,0390	1,0410	1,0440	1,0460	1,0490									
0,32	1,0010	1,0080	1,0120	1,0190	1,0230	1,0280	1,0330	1,0350	1,0390	1,0410	1,0450									
0,33	0,9959	1,0030	1,0080	1,0140	1,0180	1,0240	1,0280	1,0300	1,0350	1,0360	1,0400									
0,34	0,9918	0,9980	1,0030	1,0100	1,0140	1,0190	1,0230	1,0260	1,0310	1,0320	1,0360									
0,35	0,9865	0,9930	0,9990	1,0060	1,0080	1,0150	1,0190	1,0220	1,0260	1,0270	1,0310									
0,36	0,9824	0,9890	0,9950	1,0020	1,0050	1,0100	1,0150	1,0180	1,0220	1,0240	1,0270									
0,37	0,9781	0,9850	0,9910	0,9980	1,0010	1,0060	1,0110	1,0140	1,0180	1,0200	1,0240									
0,38	0,9743	0,9810	0,9870	0,9950	0,9980	1,0030	1,0070	1,0100	1,0150	1,0170	1,0200									
0,39	0,9707	0,9770	0,9830	0,9910	0,9940	0,9988	1,0040	1,0070	1,0110	1,0130	1,0170									
0,40	0,9672	0,9740	0,9800	0,9860	0,9910	0,9959	1,0000	1,0040	1,0080	1,0100	1,0130	1,0160	1,0180	1,0200	1,0210	1,0220				
0,41	0,9636	0,9700	0,9760	0,9830	0,9870	0,9922	0,9970	1,0010	1,0050	1,0070	1,0100	1,0130	1,0150	1,0170	1,0190	1,0190				
0,42	0,9605	0,9680	0,9730	0,9800	0,9840	0,9892	0,9940	0,9980	1,0020	1,0040	1,0070	1,0100	1,0130	1,0140	1,0160	1,0170				
0,43	0,9577	0,9640	0,9700	0,9770	0,9810	0,9863	0,9910	0,9950	0,9990	1,0010	1,0050	1,0070	1,0100	1,0110	1,0140	1,0140				
0,44	0,9546	0,9610	0,9670	0,9740	0,9790	0,9833	0,9880	0,9920	0,9970	0,9980	1,0020	1,0050	1,0070	1,0090	1,0110	1,0110				
0,45	0,9521	0,9590	0,9650	0,9710	0,9760	0,9809	0,9860	0,9900	0,9930	0,9960	0,9993	1,0020	1,0040	1,0060	1,0090	1,0090				
0,46	0,9491	0,9560	0,9620	0,9690	0,9730	0,9779	0,9830	0,9870	0,9910	0,9940	0,9968	1,0000	1,0020	1,0040	1,0060	1,0070				
0,47	0,9467	0,9540	0,9600	0,9660	0,9710	0,9757	0,9800	0,9850	0,9880	0,9920	0,9945	0,9980	1,0000	1,0020	1,0040	1,0050				
0,48	0,9443	0,9510	0,9570	0,9630	0,9680	0,9732	0,9780	0,9830	0,9860	0,9890	0,9922	0,9950	0,9970	0,9990	1,0020	1,0030				
0,49	0,9419	0,9490	0,9550	0,9610	0,9660	0,9710	0,9760	0,9810	0,9840	0,9870	0,9899	0,9930	0,9950	0,9970	1,0000	1,0010				
0,50	0,9402	0,9460	0,9520	0,9590	0,9640	0,9687	0,9730	0,9780	0,9810	0,9850	0,9876	0,9910	0,9930	0,9950	0,9970	0,9984				
0,51	0,9378	0,9440	0,9500	0,9560	0,9610	0,9665	0,9710	0,9760	0,9790	0,9830	0,9856	0,9890	0,9910	0,9930	0,9950	0,9965				
0,52	0,9354	0,9420	0,9480	0,9540	0,9590	0,9645	0,9690	0,9740	0,9810	0,9838	0,9870	0,9890	0,9910	0,9930	0,9940	0,9945				
0,53	0,9337	0,9400	0,9460	0,9520	0,9570	0,9625	0,9670	0,9720	0,9750	0,9790	0,9815	0,9850	0,9870	0,9900	0,9920	0,9929				
0,54	0,9315	0,9380	0,9440	0,9500	0,9550	0,9603	0,9650	0,9700	0,9740	0,9770	0,9797	0,9830	0,9860	0,9880	0,9900	0,9909				
0,55	0,9298	0,9360	0,9420	0,9480	0,9530	0,9585	0,9640	0,9680	0,9720	0,9750	0,9779	0,9810	0,9840	0,9860	0,9880	0,9892				
0,56	0,9281	0,9340	0,9400	0,9460	0,9510	0,9567	0,9620	0,9660	0,9700	0,9740	0,9763	0,9800	0,9820	0,9840	0,9860	0,9879				
0,57	0,9262	0,9320	0,9390	0,9440	0,9490	0,9550	0,9600	0,9640	0,9680	0,9720	0,9745	0,9780	0,9800	0,9830	0,9840	0,9861				
0,58	0,9247	0,9300	0,9380	0,9420	0,9470	0,9532	0,9580	0,9630	0,9660	0,9700	0,9730	0,9760	0,9790	0,9810	0,9820	0,9842				
0,59	0,9230	0,9290	0,9350	0,9400	0,9460	0,9515	0,9560	0,9610	0,9650	0,9680	0,9714	0,9750	0,9770	0,9790	0,9810	0,9827				
0,60	0,9215	0,9270	0,9330	0,9390	0,9440	0,9497	0,9540	0,9590	0,9630	0,9670	0,9701	0,9730	0,9760	0,9780	0,9790	0,9813				
0,62	0,9184	0,9240	0,9300	0,9360	0,9410	0,9467	0,9510	0,9560	0,9600	0,9640	0,9669	0,9700	0,9730	0,9750	0,9760	0,9784				
0,64	0,9150	0,9210	0,9270	0,9320	0,9380	0,9439	0,9480	0,9530	0,9570	0,9610	0,9643	0,9680	0,9700	0,9720	0,9730	0,9754				
0,66	0,9121	0,9180	0,9250	0,9300	0,9350	0,9408	0,9460	0,9500	0,9540	0,9590	0,9614	0,9650	0,9670	0,9690	0,9710	0,9728				
0,68	0,9093	0,9150	0,9210	0,9270	0,9320	0,9382	0,9430	0,9480	0,9510	0,9560	0,9590	0,9630	0,9650	0,9670	0,9680	0,9703				
0,70	0,9064	0,9120	0,9190	0,9240	0,9290	0,9352	0,9400	0,9450	0,9490	0,9530	0,9563	0,9600	0,9620	0,9640	0,9660	0,9678				
0,72	0,9037	0,9100	0,9160	0,9210	0,9270	0,9328	0,9370	0,9430	0,9460	0,9510	0,9542	0,9570	0,9600	0,9620	0,9640	0,9656				
0,74	0,9012	0,9070	0,9130	0,9190	0,9240	0,9303	0,9350	0,9400	0,9440	0,9490	0,9519	0,9550	0,9580	0,9600	0,9620	0,9636				
0,76	0,8987	0,9050	0,9110	0,9160	0,9220	0,9277	0,9330	0,9380	0,9420	0,9470	0,9459	0,9530	0,9560	0,9580	0,9600	0,9616				
0,78	0,8964	0,9020	0,9080	0,9140	0,9200	0,9258	0,9300	0,9360	0,9390	0,9440	0,9457	0,9510	0,9540	0,9560	0,9580	0,9598				
0,80	0,8937	0,9000	0,9060	0,9120	0,9180	0,9230	0,9280	0,9330	0,9370	0,9420	0,9454	0,9490	0,9520	0,9540	0,9560	0,9581				
0,82	0,8917	0,8980	0,9040	0,9090	0,9150	0,9211	0,9260	0,9310	0,9350	0,9400	0,9436	0,9470	0,9500	0,9520	0,9540	0,9563				
0,84	0,8894	0,8950	0,9020	0,9070	0,9130	0,9190	0,9240	0,9290	0,9330	0,9380	0,9418	0,9460	0,9490	0,9510	0,9530	0,9548				
0,86	0,8874	0,8930	0,9000	0,9050	0,9110	0,9171	0,9220	0,9270	0,9320	0,9360	0,9402	0,9440	0,9470	0,9490	0,9510	0,9534				
0,88	0,8853	0,8910	0,8980	0,9030	0,9090	0,9152	0,9210	0,9260	0,9300	0,9340	0,9384	0,9420	0,9450	0,9470	0,9500	0,9517				
0,90	0,8831	0,8890	0,8960	0,9020	0,9070	0,9131	0,9190	0,9240	0,9280	0,9330	0,9367	0,9400	0,9430	0,9460	0,9480	0,9504				

0.92	0.8809	0.8870	0.8940	0.9000	0.9050	0.9114	0.9170	0.9220	0.9260	0.9310	0.9350	0.9390	0.9420	0.9450	0.9470	0.9488																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										</
------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

7.2 Korrekturfaktor nach Fox und Chrisman [9]

R^3/V	$R/r=40$	50	52	54	56	58	60
3,50	0,8063	0,8407	0,847	0,852	0,858	0,863	0,8672
3,75	0,8002	0,8357	0,842	0,848	0,853	0,858	0,8629
4,00	0,7945	0,8311	0,837	0,843	0,849	0,854	0,8590
4,25	0,7890	0,8267	0,833	0,839	0,845	0,850	0,8553
4,50	0,7838	0,8225	0,829	0,835	0,841	0,847	0,8518
4,75	0,7787	0,8185	0,825	0,832	0,838	0,843	0,8483
5,00	0,7738	0,8147	0,822	0,828	0,834	0,840	0,8451
5,25	0,7691	0,8109	0,818	0,825	0,831	0,837	0,8420
5,50	0,7645	0,8073	0,815	0,821	0,828	0,834	0,8389
5,75	0,7599	0,8038	0,811	0,818	0,825	0,830	0,8359
6,00	0,7555	0,8003	0,808	0,815	0,821	0,827	0,8330
6,25	0,7511	0,7969	0,805	0,812	0,818	0,825	0,8302
6,50	0,7468	0,7936	0,801	0,808	0,815	0,822	0,8274
6,75	0,7426	0,7903	0,798	0,806	0,813	0,819	0,8246
7,00	0,7384	0,7871	0,795	0,803	0,810	0,816	0,8220
7,25	0,7343	0,7839	0,792	0,800	0,807	0,813	0,8194
7,59	0,7302	0,7807	0,789	0,797	0,804	0,811	0,8168

- V - Volumen aufgehobener Flüssigkeit vor dem Abreißen von Ring
 r - Ringdrahtradius
 R - Radius des Ringes

Stand Februar 2003

Lehrstuhl für Kunststofftechnik

Universität Erlangen-Nürnberg

Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. G. W. Ehrenstein
 Am Weichselgarten 9
 D - 91058 Erlangen-Tennenlohe

Tel.: +49-9131 / 85-297 00
 Fax: +49-9131 / 85-297 09
<http://www.lkt.uni-erlangen.de>
 Ansprechpartner: Dipl.-Ing. A. Kopczynska

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.